

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Desenvolvimento de Mecanismos de Análise de  
Compatibilidade entre Revestimentos e Produtos  
Embalados***

**Tese de Mestrado**

de

**Mariana Natacha dos Santos Oliveira**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**Colep**



**Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes**

**Orientador na Colep: Eng. Renato Valente**



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2014**

“Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que a minha vida é a maior  
empresa do mundo e posso evitar que ela vá à falência.  
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver,  
apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.  
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar um autor da própria história.  
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma.  
É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.  
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos. É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um “não”.  
É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta...  
  
Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo.”

**Fernando Pessoa**

## Agradecimentos

Para a realização desta tese contribuíram muitas pessoas a quem deixo o meu sincero agradecimento.

Ao professor Adélio Mendes pela orientação, dedicação e conselhos dados. Estes foram fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação.

À professora Margarida Bastos, à Vera Gonçalves e ao Ricardo Teixeira pela disponibilidade e ajuda fornecida ao longo deste trabalho.

À Tânia Lopes por toda a disponibilidade e por todo o apoio e conhecimento transmitidos. Foi, sem dúvida alguma, essencial para a realização desta tese.

Agradeço, em especial, ao Eng<sup>o</sup> Renato Valente, à Eng<sup>a</sup> Paula Martins e à Eng<sup>a</sup> Raquel Teixeira pelo empenho e dedicação com que me orientaram para que a realização deste projeto fosse conseguida.

Não posso deixar de agradecer ao Eng<sup>o</sup> Eduardo Monteiro, Sr. António Fonseca, Eng<sup>a</sup> Ana Marques, Eng<sup>o</sup> Mário Vaz, Sra. Cristina Oliveira, Eng<sup>o</sup> António Mota e Eng<sup>o</sup> Paulo Bastos por toda a boa disposição e disponibilidade que demonstraram ao longo destes meses.

Agradeço à PPG, em especial a Norbert von Wulfen e Christelle Witt-Sanson, primeiramente por me receberem nas suas instalações e por tão abertamente apresentarem o trabalho que desenvolvem, e em segundo lugar pelas dicas preciosas que me deram e que facilitaram bastante o desenvolvimento deste projeto.

Um sincero agradecimento à colega Margarida Azevedo, por todas as conversas, pela boa disposição e amizade.

Pelo incansável apoio, acompanhamento e verdadeira amizade, não posso deixar de agradecer à Ana Rocha, Bianca Rocha, Luísa Silva, Mariana Rebelo, Marisa Almeida, Marlene Gomes, Raquel Cerqueira, Rita Araújo e Sílvia Lopes. Um especial agradecimento à Tânia Cartaxo pelo apoio incondicional e por toda a motivação e força transmitida.

Deixo um grande agradecimento aos meus pais, que foram fundamentais para que esta etapa fosse conseguida, agradeço todo o apoio, incentivo, paciência e confiança em mim depositada. Ao meu irmão, pelo seu apoio e acompanhamento ao longo de toda a vida.

Agradeço à Colep pelo apoio financeiro e pela oportunidade concedida de realizar o projeto em ambiente empresarial.

A todos os restantes que estiveram presentes, de uma maneira ou de outra, deixo aqui o meu agradecimento.

---

## Resumo

As embalagens metálicas são suscetíveis de sofrer corrosão devido aos produtos agressivos que embalam. De forma a garantir a preservação das mesmas são utilizados revestimentos que impedem o contacto direto entre o substrato metálico e o produto, retardando ou até mesmo evitando a corrosão da lata.

A avaliação da compatibilidade entre a embalagem e o produto embalado é feita através de métodos de envelhecimento acelerado, sendo o teste de armazenamento (*Storage Test*) o principal método utilizado a nível industrial. Contudo, para além de requerer ensaios de longa duração, esta técnica não fornece informações acerca da causa que originou a corrosão.

O objetivo da presente tese é o desenvolvimento de metodologias que permitam determinar a compatibilidade entre o revestimento e o produto embalado de uma forma mais rápida, em que os resultados obtidos sejam passíveis de ser qualitativa e quantitativamente analisados, em alternativa ao teste de armazenamento.

Neste projeto comparou-se a técnica de envelhecimento em estufa com um novo método eletroquímico de envelhecimento acelerado, o método AC-DC-AC. A caracterização quantitativa das amostras foi feita pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que fornece informações acerca do estado de degradação das embalagens. Paralelamente, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para determinar se o contacto com o produto embalado provoca alguma alteração química no revestimento. O estudo foi feito em dois tipos de embalagens metálicas: aerossóis de folha de flandres e aerossóis de alumínio.

O método AC-DC-AC permitiu avaliar de uma forma expedita as propriedades anticorrosivas das embalagens metálicas revestidas. Num dos casos estudados, os dois métodos de envelhecimento permitiram retirar conclusões semelhantes acerca da evolução da degradação das embalagens, pelo que existe a possibilidade de se conseguir estabelecer uma correlação direta entre as duas técnicas em alguns casos específicos.

Com a análise de espectroscopia de infravermelho, verificou-se que não ocorreram alterações químicas dos revestimentos após contacto com o produto. No entanto, o tempo a que as embalagens foram sujeitas a uma temperatura elevada, 45 °C, pode não ter sido suficiente para despoletar o envelhecimento químico do revestimento. A avaliação visual feita às embalagens envelhecidas na estufa permitiu determinar que não existiam sinais de corrosão nas mesmas.

## Abstract

The metal packages are susceptible to suffer corrosion due to the aggressive products they contain. Coatings that prohibit the direct contact between the metallic substrate and the product are used to guarantee their preservation, which slows or even prevents the can's corrosion.

The compatibility's evaluation between the package and the product is made through accelerated aging methods, in which the Storage Test is the most used in industry. However, not only it requires long-term tests, this technique doesn't provide information about what led to corrosion.

This thesis' goal is the development of methodologies that can determine the compatibility between the coating and the packaged product faster, in which the results can be qualitatively and quantitatively analysed, alternatively to the Storage Test.

In this project, the technique of aging in an oven was compared with a new electrochemical method of accelerated aging: the AC-DC-AC method. The samples' quantitative characterization was obtained by using the electrochemical impedance spectroscopy technique, which provides information about the state of the packages' degradation. Also, the infrared spectroscopy with Fourier transform technique was used to determine if the contact with the packaged product causes any chemical change of the coating. The study was made in two types of metal packages: tinplate aerosols and aluminium aerosols.

The AC-DC-AC method was capable of evaluating in an expeditious way the anticorrosive properties of the coated metallic cans. In one of the experimented cases, both aging methods were capable of providing similar conclusions about the cans' degradation's evolution. So there is a possibility to establish a direct correlation between both techniques in some specific cases.

With infrared spectroscopy analysis, it was verified that there were no chemical changes of the coatings, despite the contact with the product. However, the time they were subjected to high temperatures, 45 °C, could have not been enough to trigger the coating's chemical aging. The visual evaluation to the aged cans in the oven was capable of determining that there were no signs of corrosion on them.

### Keywords:

Corrosion; EIS; AC-DC-AC; FTIR-ATR

---

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Mariana Oliveira

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	4
1.2	Apresentação da Empresa .....	5
1.3	Contributos do Trabalho.....	6
1.4	Organização da Tese .....	6
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>7</b>
2.1	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica .....	7
2.2	Método AC-DC-AC .....	11
2.3	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	12
<b>3</b>	<b>Descrição Técnica.....</b>	<b>15</b>
3.1	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica .....	15
3.2	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	17
3.3	Envelhecimento na estufa.....	17
3.4	Método AC-DC-AC .....	17
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>18</b>
4.1	Envelhecimento na Estufa com Análise de EIS .....	18
4.1.1	Aerossóis de Folha de Flandres (AFF).....	18
4.1.2	Aerossóis de Alumínio (AA) .....	22
4.2	Método AC-DC-AC .....	25
4.2.1	Aerossóis de Folha de Flandres (AFF).....	25
4.2.2	Aerossóis de Alumínio (AA) .....	28
4.3	Evolução dos Parâmetros de Ajuste .....	30
4.4	Análise com FTIR-ATR.....	32
4.4.1	Aerossóis de Folha de Flandres (AFF).....	32
4.4.2	Aerossóis de Alumínio (AA) .....	34
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>35</b>
5.1	Objetivos Realizados .....	36

5.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	36
5.3	Apreciação final .....	37
	Referências .....	38
Anexo 1	Fotografias das Embalagens após Degradação .....	42
Anexo 2	Diagramas de Bode.....	45
Anexo 3	Potencial de Circuito Aberto.....	48



# Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Esquema do controlo de corrosão pelo efeito barreira (adaptado de [12]).</i>	3
<i>Figura 2 - Exemplos de produtos da Colep.</i>	5
<i>Figura 3 - Representação da perturbação de potencial aplicado sob a forma de uma onda sinusoidal e da resposta de corrente (extraído de [19]).</i>	8
<i>Figura 4 - Circuito elétrico equivalente para a modelização dos espectros (adaptado de [24]).</i>	9
<i>Figura 5 - a) Diagrama de Nyquist; b) diagrama de Bode de uma interface metal revestido/eletrólito.</i>	10
<i>Figura 6 - Esquema das etapas do método AC-DC-AC em função do tempo (extraído de [30]).</i>	11
<i>Figura 7 - Estação eletroquímica utilizada no projeto.</i>	16
<i>Figura 8 - a) Espectro analisado sem gaiola de Faraday; b) Espectro analisado com gaiola de Faraday.</i>	16
<i>Figura 9 - Espectrofotómetro FTIR-ATR.</i>	17
<i>Figura 10 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AFF com a solução de eletrólito - evolução da degradação ao longo de 4 semanas em estufa.</i>	18
<i>Figura 11 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados do estado inicial das embalagens de AFF e AA.</i>	19
<i>Figura 12 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados do AFF.</i>	19
<i>Figura 13 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AFF com produto - comparação do estado inicial com o estado após 4 semanas em estufa.</i>	22
<i>Figura 14 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AA com solução de eletrólito - evolução da degradação ao longo de 4 semanas em estufa.</i>	23
<i>Figura 15 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AA com produto - comparação do estado inicial com o estado após 4 semanas em estufa.</i>	24
<i>Figura 16 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AFF no estado inicial e após 1 e 5 ciclos de AC-DC-AC.</i>	26
<i>Figura 17 - Evolução do potencial de circuito aberto para o AFF após 1, 3 e 5 ciclos do método AC-DC-AC.</i>	27
<i>Figura 18 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AA no estado inicial e após 3, 6 e 9 ciclos de AC-DC-AC.</i>	28
<i>Figura 19 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados do AA.</i>	28
<i>Figura 20 - Evolução do potencial de circuito aberto para o AA após 1, 5 e 9 ciclos do método AC-DC-AC.</i>	30

<i>Figura 21 - Evolução dos vários parâmetros de ajuste com o tempo de acondicionamento em estufa e com o número de ciclos do método AC-DC-AC para o AFF (as linhas foram adicionadas para facilitar a leitura). .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 22 - Comparação dos espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas de envelhecimento na estufa, referentes ao corpo da embalagem AFF. ....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 23 - Comparação dos espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas de envelhecimento na estufa, referentes à soldadura da embalagem AFF. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 24 - Comparação dos espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas de envelhecimento na estufa, referentes à embalagem AA. ....</i>	<i>34</i>

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Valores dos parâmetros ajustados com base nos circuitos das Figuras 11 e 12, para o AFF com solução de eletrólito degradado na estufa. ....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 2 - Valores dos parâmetros ajustados com base no circuito da Figura 11, para o AA com solução de eletrólito degradado na estufa. ....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 3 - Valores dos parâmetros ajustados com base no circuito da Figura 11, para o AA com produto degradado na estufa. ....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 4 - Valores dos parâmetros ajustados com base nos circuitos das Figuras 11 e 12, para o AFF degradado pelo método AC-DC-AC. ....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 5 - Valores dos parâmetros ajustados com base nos circuitos das Figuras 11 e 19, para o AA degradado pelo método AC-DC-AC. ....</i>	<i>29</i>

## Notação e Glossário

$A$	Área do revestimento exposta ao eletrólito	$\text{cm}^2$
$C$	Concentração da amostra	$\text{mol}/\text{m}^3$
$C_c$	Capacitância do revestimento	F
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada	F
$CPE$	Elemento de fase constante	F
$CPE_c$	Elemento de fase constante do revestimento	F
$CPE_{dl}$	Elemento de fase constante da dupla camada	F
$d$	Espessura do revestimento	$\mu\text{m}$
$E(t)$	Potencial em função do tempo	V
$E_0$	Amplitude do sinal de potencial	V
$f$	Frequência	Hz
$I(t)$	Corrente em função do tempo	A
$I_0$	Amplitude do sinal de corrente	A
$j$	Unidade imaginária	
$l$	Percurso ótico	m
$R_{po}$	Resistência à transferência de carga nos poros do revestimento	$\Omega$
$R_{ct}$	Resistência à transferência de carga na interface metal/eletrólito	$\Omega$
$T$	Transmitância	%
$W$	Elemento de warburg	$\Omega$
$Z$	Impedância	$\Omega$
$ Z $	Módulo de impedância	$\Omega$
$Z'$	Parte real da impedância	$\Omega$
$Z''$	Parte imaginária da impedância	$\Omega$
$Z_{CPE}$	Impedância do elemento de fase constante	$\Omega$
$Z_W$	Impedância de warburg	$\Omega$

### Letras gregas

$\alpha$	Absorvância	
$\epsilon_0$	Constante dielétrica do vácuo	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$
$\epsilon_r$	Constante dielétrica do revestimento	
$\theta$	Ângulo de fase	°
$I$	Intensidade da radiação	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
$I_0$	Intensidade da radiação incidente	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
$\xi$	Absortividade molar	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
$\omega$	Frequência angular	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$

### Lista de Siglas

AA	Aerossol de alumínio
AFF	Aerossol de folha de flandres
EIS	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica
FEA	Fédération Européenne des Aérosols
FTIR-ATR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
IV	Infravermelho
PET	Polietileno tereftalato

# 1 Introdução

As primeiras embalagens metálicas surgiram no ano de 1810 em alternativa às habituais embalagens de vidro utilizadas na conserva de alimentos. Estas embalagens feitas de ferro e revestidas com estanho, de forma a evitar a corrosão, foram patenteadas nesse mesmo ano pelo inglês Peter Durand.<sup>[1]</sup> Dois anos mais tarde, Bryan Donkin e John Hall, após adquirirem a patente de Durand, construíram a primeira fábrica de conservas que utilizava recipientes de ferro estanhado, mais conhecido por folha de flandres.<sup>[2]</sup> A folha de flandres é uma folha de aço, com baixo conteúdo em carbono e com uma espessura inferior a 0,50 mm, sob a qual é depositada eletroliticamente uma camada de estanho.<sup>[3]</sup>

Com o decorrer do tempo, observou-se a expansão da gama de produtos a serem armazenados em embalagens metálicas, pelo que surgiu a necessidade de adaptar o tipo de embalagem ao produto embalado. Foi em 1927 que o engenheiro norueguês Erik Rotheim apresentou uma invenção sua que seria um enorme sucesso, o aerossol. Obteve a sua patente nos Estados Unidos em 1931 e 10 anos mais tarde assistiu à produção em massa de aerossóis.<sup>[4][5]</sup> Numa primeira fase os aerossóis eram utilizados para armazenar inseticidas, contudo a sua utilização atual é bastante diversificada, abrangendo uma vasta gama de produtos de: higiene pessoal, limpeza, alimentares, entre outros.

As primeiras embalagens de alumínio surgiram em 1965 que, pelas suas propriedades, ductilidade e resistência à corrosão, foram facilmente introduzidas no mercado das embalagens.<sup>[2]</sup> Nos aerossóis, para além das matérias-primas utilizadas, a principal diferença entre as embalagens de folha de flandres e as de alumínio reside no processo de produção que lhes confere características estruturais diferentes; enquanto que a embalagem de alumínio é um monobloco, a embalagem de folha de flandres é composta por três peças: a cúpula, o corpo e o fundo. Nas latas de três peças, o corpo é enrolado e soldado, prosseguindo-se com a cravação dos componentes no corpo, o que pode gerar algumas zonas mais frágeis.

O principal fenómeno de degradação de uma embalagem metálica é a corrosão, que pode, no limite, originar a perfuração da lata. De forma a garantir a preservação das embalagens são utilizados revestimentos interiores e exteriores.<sup>[6]</sup> Este método de proteção impede o contacto direto entre o substrato metálico e os produtos/ambientes agressivos, retardando ou até mesmo evitando a sua corrosão.

## Corrosão

O processo de degradação de um material devido à sua interação físico-química com o meio envolvente é conhecido como corrosão. Este é um processo espontâneo, que pode

ocorrer devido a uma ação química ou eletroquímica sobre o material.<sup>[7][8]</sup> Na maior parte dos casos, a corrosão metálica ocorre por processos eletroquímicos que estão associados à exposição do metal a um ambiente com presença de água, juntamente com oxigénio ou iões de hidrogénio, num meio condutor.

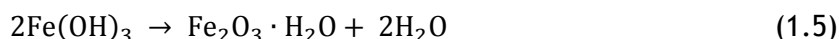
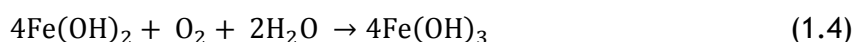
O processo de corrosão metálica pode ser comparado a uma célula eletroquímica constituída por um ânodo e um cátodo, ambos imersos num eletrólito condutor, e onde ocorrem reações de oxidação-redução. Considere-se, por exemplo, o processo de corrosão do ferro. No ânodo dá-se a oxidação deste metal, onde os átomos de ferro, Fe, transformam-se em iões,  $\text{Fe}^{2+}$ . Desta reação, resulta a perda de eletrões por parte do metal:<sup>[9][10]</sup>



Os eletrões libertados são transferidos, através do ferro, para uma zona com potencial elétrico mais baixo, o cátodo. Aqui, ocorre uma reação de redução, sendo esta caracterizada pelo ganho de eletrões por parte de uma espécie química. A reação de redução que ocorre é definida pela natureza do meio. No caso de existir oxigénio dissolvido, num meio alcalino ou neutro, verifica-se a seguinte reação de redução:<sup>[9]</sup>



Até se atingir o estado final da corrosão, i.e., até se formar ferrugem sucedem-se diversas etapas, que podem ocorrer na seguinte sequência:<sup>[11]</sup>



Todo este processo só é possível na presença de um eletrólito, sendo este o meio que permite a migração e difusão dos iões que sofrem oxidação ou redução na interface metal/eletrólito.<sup>[8]</sup>

O fenómeno de corrosão metálica é um problema com grande impacto económico no setor das embalagens metálicas. Desta forma, surge a necessidade de proteger a embalagem de modo a evitar o contacto direto do metal com as possíveis causas de degradação. Existem diversos mecanismos de proteção, sendo que a técnica mais utilizada é a proteção por revestimento, uma vez que é bastante económica e eficaz.

### Mecanismo de Proteção à Corrosão

Uma forma de prevenir a corrosão dos metais é através do uso de revestimentos. Este tipo de proteção dos materiais é muito comum, apresentando como vantagens a facilidade de aplicação e manutenção, bem como uma boa relação custo-benefício.

Os revestimentos podem atuar de formas distintas no que toca à prevenção da corrosão. Nas embalagens estudadas neste projeto, o tipo de proteção utilizada é de efeito barreira, pelo que o revestimento empregue tem como função impedir a passagem de agentes corrosivos até ao substrato metálico.<sup>[12]</sup> Na Figura 1 é apresentado um esquema do controlo de corrosão pelo efeito barreira de um revestimento. Assim, verifica-se que é possível controlar o fenómeno de corrosão impedindo a passagem quer de oxigénio, quer de material iónico até à interface substrato metálico/revestimento.

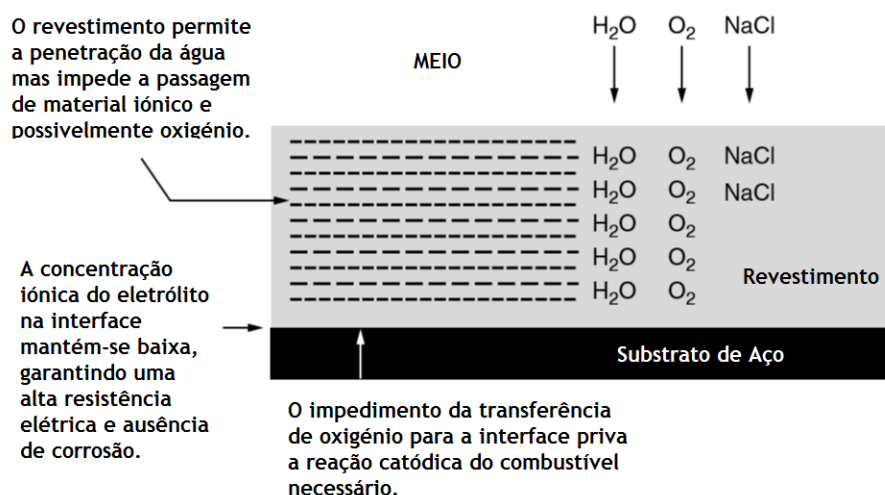


Figura 1 - Esquema do controlo de corrosão pelo efeito barreira (adaptado de [12]).

Os revestimentos são constituídos por uma mistura complexa de compostos, que no seu conjunto fornecem as propriedades desejadas para o revestimento. O seu principal constituinte é a resina. No entanto, é fundamental a presença de agentes reticulantes, de aditivos e também de solventes, sendo que os últimos evaporam na fase de cura do revestimento.<sup>[13][14]</sup>

Na indústria dos revestimentos existe uma variada gama de resinas utilizadas e cada tipo de resina confere propriedades distintas ao revestimento. No que toca aos revestimentos interiores de embalagens metálicas, as principais resinas aplicadas são: epóxi-fenólicas, epóxi-aminicas, epóxi-acríticas, epóxi-anídricas, poliésteres e organossóis.<sup>[14]</sup> Neste projeto foram analisados aerossóis com revestimentos interiores de base epóxi e poliéster.

### Método de Avaliação da Corrosão em Embalagens Metálicas

Uma forma de avaliar o comportamento de um revestimento face ao produto embalado é através de um método de envelhecimento acelerado, conhecido como Teste de Armazenamento (*Storage Test*). Este método baseia-se na teoria de van't Hoff, que afirma que, para um aumento de temperatura de 10 °C, a velocidade de uma reação química aumenta para o dobro.<sup>[15]</sup> No entanto, é preciso ter em consideração que esta teoria é

aplicada quando ocorre uma única reação química. Como as embalagens são compostas por diferentes materiais, não é possível fazer uma extrapolação direta desta relação.

O teste de armazenamento consiste em submeter o sistema embalagem/produto a temperaturas elevadas para acelerar as reações químicas e eletroquímicas que podem acontecer tanto no interior da embalagem, em contacto com o produto, como no exterior da embalagem, em contacto com o meio ambiente, e que levam normalmente à sua degradação. Segundo a norma Indiana, IS 9209-1979, as latas são acondicionadas numa estufa à temperatura constante de 45 °C por períodos de tempo extensos, que podem ir até um ano.<sup>[16]</sup> O tempo é uma das principais desvantagens deste método, uma vez que só é possível obter conclusões sobre a compatibilidade entre a lata e o produto ao fim de um longo período de tempo. Para além disso, os resultados obtidos por este método são meramente visuais, não fornecendo quaisquer informações sobre as causas que levaram à degradação da embalagem metálica.

## **1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto**

Este projeto tem como principal objetivo desenvolver metodologias que permitam determinar a compatibilidade entre o revestimento e o produto embalado de uma forma mais rápida, em que os resultados obtidos sejam passíveis de ser qualitativa e quantitativamente analisados, em alternativa ao teste de armazenamento.

Numa primeira fase, surge a necessidade de encontrar metodologias de envelhecimento mais rápidas, capazes de produzir uma resposta em menos de 1 ano. Atualmente, a técnica de AC-DC-AC é amplamente utilizada na caracterização de tintas anticorrosivas, apresentando resultados promissores. Este método é capaz de degradar uma tinta em menos de um dia. Neste projeto foram utilizadas tanto a técnica AC-DC-AC como o envelhecimento em estufa.

Contudo, e para eliminar certas ambiguidades, estes métodos de envelhecimento devem ser quantitativamente analisados. Para tal, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que permite avaliar o nível de degradação das embalagens metálicas estudadas: aerossóis de folha de flandres e de alumínio.

Paralelamente, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para avaliar se o contacto do revestimento com o produto embalado, provoca alguma alteração química do revestimento. O objetivo da utilização desta técnica é determinar se ocorreu um envelhecimento do revestimento devido à presença do produto, o que leva ao enfraquecimento da camada protetora do metal e consequente degradação da embalagem.



As técnicas apresentadas neste projeto não substituem na totalidade a utilização do teste de armazenamento. No entanto, permitem determinar mais rapidamente se um sistema embalagem/produto não é compatível, o que possibilita reduzir o tempo de introdução de novos produtos no mercado. Para além disso, a grande vantagem do uso destes métodos reside no facto de fornecerem informações acerca da causa que levou à degradação da embalagem. Esse conhecimento prévio possibilita uma atuação mais rápida e específica para contornar a incompatibilidade entre um produto e a embalagem.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Colep foi fundada pelo Engenheiro Ilídio Leite Pinho, no ano de 1965, dedicando-se inicialmente ao fabrico de embalagens metálicas em Vale de Cambra, Portugal.

Atualmente, é uma empresa pertencente ao grupo RAR, exercendo atividade em Portugal, Brasil, Espanha, Alemanha, Polónia, Reino Unido, México e Emirados Árabes Unidos.<sup>[17]</sup>

Na fábrica de Vale de Cambra, a maior área de negócio é a produção de embalagens metálicas, que se divide em dois segmentos: aerossóis e *general line*, sendo que a última é constituída por embalagens alimentares e industriais. É realizado, também, o fabrico de embalagens plásticas, destinadas ao embalamento de produtos de cuidado pessoal, uso doméstico e lubrificantes. Estas duas áreas são designadas de *packaging*. Uma outra atividade da Colep é *contract manufacturing*, que se dedica à formulação e enchimento de produtos de higiene e beleza, tais como desodorizantes, mousses para cabelo, espumas de barbear, ceras e graxas para sapatos. Outra área de negócio, mais pequena, é designada de *co-packing*, sendo esta responsável pela gestão da aquisição de componentes para a conversão em produtos e embalagens.<sup>[17]</sup> Na Figura 2 são apresentados alguns exemplos de produtos do portfólio da Colep.



Figura 2 - Exemplos de produtos da Colep.

### 1.3 Contributos do Trabalho

Com este projeto foi possível validar o uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para a avaliação do estado de uma embalagem metálica. Este método permitiu acompanhar a evolução da degradação ao longo do tempo, assim como forneceu informações qualitativas e quantitativas acerca do fenómeno de corrosão.

O método AC-DC-AC é uma técnica expedita de degradação de um sistema, permitindo fazer a sua caracterização em menos de um dia. Este é um método promissor para avaliar a qualidade dos revestimentos interiores utilizados nas embalagens, fornecendo respostas mais rápidas que o teste de armazenamento.

Não se detetaram alterações químicas no revestimento interior após o seu contacto com o produto com a técnica FTIR-ATR. Isto deveu-se, provavelmente, ao curto período de envelhecimento a que as embalagens foram sujeitas. Esta técnica é adequada para, no final de um teste de armazenamento, avaliar o estado de envelhecimento do revestimento devido ao contacto com o produto embalado.

### 1.4 Organização da Tese

No primeiro capítulo é feita uma introdução ao projeto, incluindo uma breve descrição histórica das embalagens metálicas, os fundamentos básicos do fenómeno da corrosão e dos mecanismos de proteção à corrosão, assim como uma breve abordagem ao método de avaliação da corrosão em embalagens metálicas utilizado a nível industrial.

No capítulo 2 estão inseridos os princípios teóricos dos métodos utilizados neste projeto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), AC-DC-AC (*alternating current - direct current - alternating current*) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR). Da mesma forma é apresentado o estado atual destas técnicas.

O terceiro capítulo contém uma descrição técnica dos métodos utilizados na caracterização do comportamento anticorrosivo dos revestimentos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e correspondente discussão do comportamento dos revestimentos face aos dois métodos de envelhecimento acelerado utilizados.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões finais da tese, assim como as suas limitações e sugestões para trabalho futuro.

## 2 Contexto e Estado da Arte

Para lançar um produto para o mercado é fundamental garantir que este se mantém estável e que não reage com nenhum dos elementos que compõem a embalagem metálica. A avaliação da compatibilidade entre a lata e o produto é feita através de métodos de envelhecimento acelerado. O principal método utilizado a nível industrial é o teste de armazenamento, descrito pela norma Indiana IS 9209 - 1979 e pela norma FEA 603.<sup>[16][18]</sup> Para além de requerer ensaios de longa duração, esta técnica não fornece informações acerca da causa que originou a corrosão. Por esse motivo tornou-se imperativo o desenvolvimento de novas técnicas de avaliação das propriedades anticorrosivas dos revestimentos no setor das embalagens metálicas.

### 2.1 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica não destrutiva muito utilizada na caracterização de sistemas eletroquímicos, nomeadamente na caracterização de revestimentos anticorrosivos, uma vez que permite analisar os processos que ocorrem na interface metal/solução eletrolítica. Uma grande vantagem deste método é a possibilidade de separar os vários processos físicos e químicos que ocorrem na interface metal/solução com cinéticas diferentes e que, como tal, respondem a diferentes frequências. Processos com cinéticas de reação elevadas respondem às altas frequências e, por sua vez, cinéticas de reação mais lentas aparecem às baixas frequências.<sup>[19]</sup>

A técnica de EIS consiste na aplicação de uma perturbação a um sistema, sob a forma de uma onda sinusoidal, com potencial expresso em função do tempo:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

sendo que  $E_0$  é a amplitude do sinal e  $\omega$  a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ). A perturbação aplicada ao sistema tem que ser pequena para que a resposta possa ser considerada linear. Desta forma, é estudada a evolução da fase e amplitude da resposta, ou seja, é medida a corrente resultante, dada por:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.2)$$

em que  $I_0$  é a amplitude do sinal de corrente e  $\theta$  é a diferença de fase entre os dois sinais.<sup>[20]</sup>

Na Figura 3 encontra-se a representação sinusoidal da perturbação do potencial aplicado e da resposta de corrente.

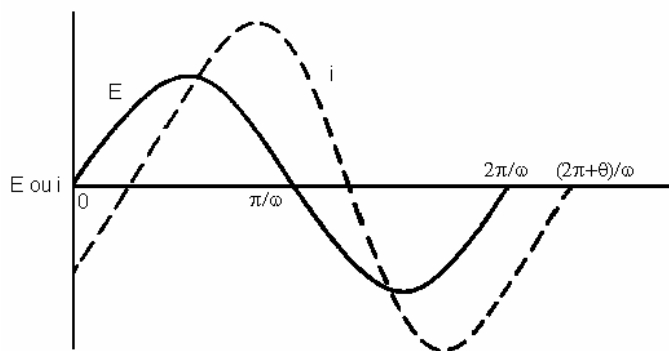


Figura 3 - Representação da perturbação de potencial aplicado sob a forma de uma onda sinusoidal e da resposta de corrente (extraído de [19]).

A impedância é a medida da capacidade que um circuito tem em resistir ao fluxo de corrente elétrica e é descrita segundo uma expressão análoga à lei de Ohm:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} \quad (2.3)$$

A impedância pode, também, ser expressa como uma função complexa, sendo para isso o potencial descrito como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.4)$$

em que  $j$  é uma unidade imaginária ( $j = \sqrt{-1}$ ). Por sua vez, a resposta da corrente é dada pela equação:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\theta) \quad (2.5)$$

Desta forma, a impedância é representada como um número complexo:<sup>[21]</sup>

$$Z = \frac{E_0}{I_0} \exp(j\theta) = \frac{E_0}{I_0} (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (2.6)$$

A equação 2.6 é constituída por uma componente real (resistência óhmica) e por uma componente imaginária (resistência dinâmica), que podem ser representadas num gráfico designado por diagrama de Nyquist.<sup>[22]</sup> Cada ponto no diagrama de Nyquist representa a impedância obtida para cada frequência. Informação complementar pode ser extraída do diagrama de Bode que descreve a resposta do sistema dada pelo  $\log|Z|$  e ângulo de fase  $\theta$  em função da frequência,  $f$ .

Para proceder à análise dos dados obtidos experimentalmente pela técnica de EIS podem ser utilizados dois métodos distintos: i) desenvolvimento de modelos matemáticos, tendo como base a cinética das reações heterogéneas e ii) uso de circuitos elétricos equivalentes. Neste estudo apenas foi considerada a segunda técnica, que se baseia no facto de que, em princípio, qualquer célula eletroquímica pode ser representada por um modelo elétrico,

formado por um conjunto de resistências e condensadores. O ajuste dos dados experimentais a um circuito elétrico equivalente permite a interpretação física e quantitativa dos resultados obtidos. A representação do sistema através de análogos elétricos deve respeitar duas condições fundamentais:

- Todos os elementos do circuito devem apresentar um significado físico;
- O circuito equivalente deve fornecer valores com o menor erro possível face aos resultados experimentais. Para além disso, o circuito deve ser tão simples quanto possível. Isto significa que se um elemento do circuito for eliminado e a condição anterior se mantiver válida, então o circuito deve ser simplificado.

Caso o circuito equivalente não obedeça a uma destas condições não pode ser utilizado para o ajuste dos dados experimentais.<sup>[23]</sup>

Os circuitos elétricos equivalentes representam o mecanismo de corrosão que ocorre no substrato metálico revestido e, portanto, estão relacionados com a natureza do metal, do revestimento e do eletrólito. Um exemplo de um possível circuito equivalente para uma interface metal revestido/eletrólito é dado na Figura 4.

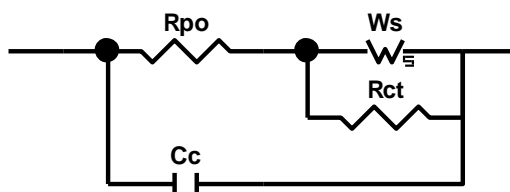


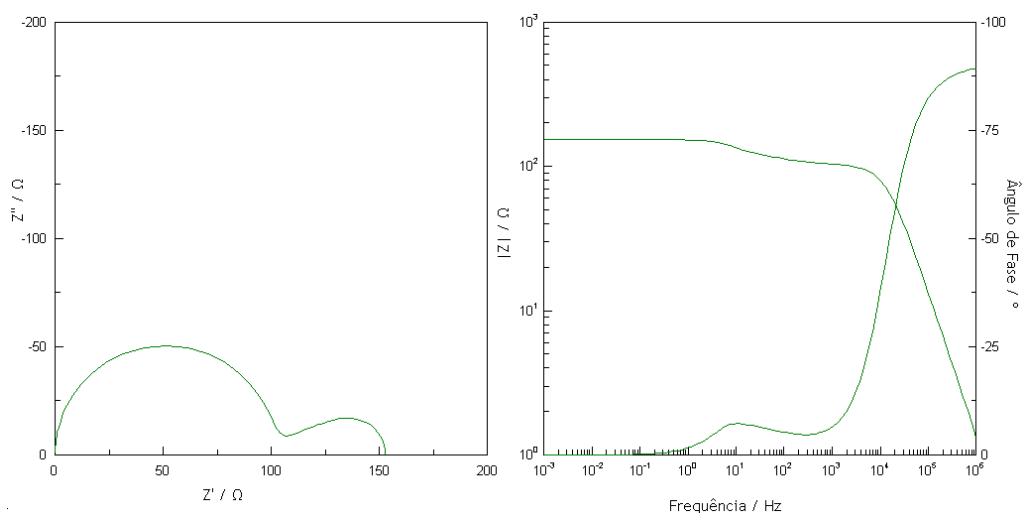
Figura 4 - Circuito elétrico equivalente para a modelização dos espectros (adaptado de [24]).

Os elementos do circuito equivalente correlacionam-se com as propriedades anticorrosivas do sistema. Assim,  $R_{po}$  é a resistência dos poros do revestimento;  $C_c$  representa a capacitância do revestimento;  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de carga e  $W_s$  representa a resistência à transferência de massa.<sup>[25][26]</sup>

A  $R_{po}$  é a resistência dos poros do revestimento, sendo uma medida da porosidade e da degradação do revestimento. O valor deste parâmetro normalmente relaciona-se com o número e tamanho dos poros perpendiculares ao substrato, através dos quais o eletrólito consegue atingir a interface metal/revestimento. Com o decorrer do processo de corrosão, o valor deste parâmetro vai diminuindo, no entanto, em alguns casos verifica-se que este aumenta. Este fenómeno pode ser explicado pelo facto de o eletrólito só conseguir alcançar o substrato através de alguns poros do revestimento, o que significa que o fenómeno de corrosão é ainda muito localizado. Com a precipitação de produtos de corrosão nesses poros, dá-se o bloqueamento dos mesmos e o eletrólito fica impedido de atingir o substrato. Como consequência, a resistência dos poros do revestimento aumenta.<sup>[25][27]</sup> O elemento  $C_c$

representa a capacitância do revestimento, sendo esta uma medida associada à permeabilidade do revestimento, i.e., mede a entrada do eletrólito no revestimento. Desta forma, o aumento deste parâmetro está associado à degradação do revestimento.<sup>[25]</sup> A  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de carga, representando a resistência à corrosão do substrato metálico. Este parâmetro diminui ao longo do tempo e é dependente da área de delaminação do revestimento.<sup>[28]</sup> O elemento de warburg,  $W_s$ , é a resistência à transferência de massa, representando a difusão de cargas através do poro até ao substrato metálico. Quando o eletrólito preenche o poro e origina um processo de corrosão contínuo no interior desse, é formada uma bolha. No interior da bolha podem ocorrer processos de difusão de cargas ou de precipitação de produtos de corrosão. A difusão é representada por um elemento de warburg, enquanto que o processo de precipitação é representado por um elemento de fase constante,  $CPE$ , sendo este descrito como um condensador imperfeito.<sup>[24][26]</sup>

Todos os parâmetros do circuito elétrico equivalente permitem caracterizar o comportamento de um metal revestido e seguir a evolução da corrosão ao longo do tempo. As respostas obtidas na gama das altas frequências dão informações acerca das propriedades do revestimento, enquanto que as respostas observadas nas baixas frequências representam a interface substrato metálico/eletrólito. Na Figura 5 é apresentado um exemplo de diagrama de Nyquist e diagrama de Bode da resposta deste circuito equivalente.



**Figura 5 - a) Diagrama de Nyquist; b) diagrama de Bode de uma interface metal revestido/eletrólito.**

## 2.2 Método AC-DC-AC

O método AC-DC-AC é uma técnica eletroquímica destrutiva, capaz de fornecer uma avaliação da degradação de uma embalagem em menos de um dia. A curta duração do ensaio é a principal vantagem deste método quando comparado a outros métodos de envelhecimento acelerado.

Este método é um processo automatizado e cíclico, em que os ciclos são repetidos até se obter a degradação da embalagem. Cada ciclo é constituído pelas seguintes etapas (Figura 6)<sup>[29][30][25]</sup>:

1. Ensaio EIS (AC) para potencial de circuito aberto. Nesta fase faz-se uma avaliação do estado inicial do revestimento e do substrato.
2. Polarização catódica (DC) durante um período de tempo e potencial definidos. Nesta etapa é feita a degradação do revestimento e é provocada a corrosão do substrato.
3. Fase de Estabilização. É feita a medição da variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo. Nesta fase, o potencial de corrosão atinge um novo valor de equilíbrio.
4. Novo ensaio de EIS (AC). Esta etapa dá informações acerca do novo estado do revestimento e do substrato.

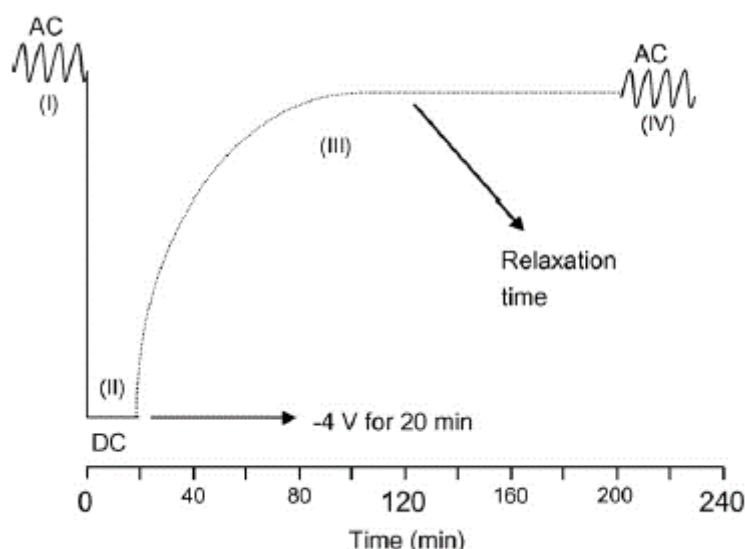


Figura 6 - Esquema das etapas do método AC-DC-AC em função do tempo (extraído de [30]).

O método AC-DC-AC é uma técnica expedita, que tem sido amplamente empregue na caracterização do comportamento anticorrosivo dos revestimentos. O facto de fornecer resultados num período inferior a um dia, faz com que este método seja um promissor complemento aos atuais métodos de envelhecimento acelerado.

## 2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica analítica amplamente empregue na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica consiste no estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria. A intensidade da radiação absorvida pela matéria é representada em função do comprimento de onda dessa radiação, dando origem ao espectro de IV. Para proceder a este tipo de análises recorre-se a um equipamento denominado de espectrómetro de infravermelho, sendo que o equipamento é atualmente designado por FTIR - Fourier Transform Infrared Spectrometer ou Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.<sup>[31]</sup>

A radiação eletromagnética é composta por um campo elétrico e um campo magnético que oscilam perpendicularmente entre si. A componente elétrica é a responsável por interagir com as moléculas, o que provoca a absorção da radiação IV. Quando a radiação infravermelha incide sobre uma molécula, provoca a excitação dos seus modos vibracionais. No entanto, só ocorre absorção da radiação quando o momento dipolar da molécula é alterado durante a vibração.<sup>[32]</sup>

Ao ter conhecimento acerca do número de onda a que uma molécula absorve a radiação infravermelha, é possível tirar algumas conclusões sobre a sua estrutura química. Contudo, essa informação não é suficiente para obter uma correta interpretação do espectro de infravermelho, sendo necessário ter em consideração a intensidade e a largura dos picos de absorção. A intensidade de um pico depende tanto da vibração característica da ligação química, como da concentração dessa ligação na amostra. A largura dos picos está relacionada com a abundância das ligações intermoleculares, que ao criar forças intermoleculares, fazem com que a absorção ocorra numa gama alargada de comprimentos de onda.<sup>[31]</sup>

Quando a radiação incide sob uma amostra, ela pode atravessá-la total ou parcialmente ou, por outro lado, pode ser impedida de a atravessar por fenómenos de absorção ou reflexão. A razão entre a intensidade da radiação que consegue atravessar a amostra ( $I$ ) e a intensidade da radiação incidente ( $I_0$ ) é conhecida como a transmitância ( $T$ ), definida pela equação 2.7.<sup>[31]</sup>

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

A absorvância pode ser definida como a medida da capacidade que uma amostra tem em absorver uma determinada radiação, sendo representada por:

$$\alpha = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.8)$$



A lei de Lambert-Beer relaciona a quantidade de radiação absorvida pela amostra com a concentração das espécies absorventes e com a espessura da amostra. Esta lei é dada pela equação 2.9, sendo que  $\xi$  é a absorvidade molar,  $C$  é a concentração da amostra e  $l$  é o percurso ótico da amostra.<sup>[32]</sup>

$$\alpha = \xi Cl \quad (2.9)$$

Para proceder à análise de materiais sólidos, recorre-se ao modo de refletância total atenuada (ATR - Attenuated Total Reflectance). Neste caso, a superfície da amostra é colocada em contacto com um cristal ótico. A radiação infravermelha passa através do cristal, que apresenta um elevado índice de refração, e é incidida várias vezes na amostra. Se o ângulo de incidência da radiação sobre a interface amostra/cristal exceder o ângulo crítico, ocorre a reflexão total interna da radiação e é criada uma onda evanescente nesta interface. Após cada reflexão no cristal, a radiação penetra na amostra, perdendo energia no comprimento de onda a que as ligações da amostra absorvem. Após este processo, a radiação atenuada resultante é medida no detetor e é produzido o espectro da amostra.<sup>[33]</sup>

Neste caso de estudo, a técnica FTIR-ATR é utilizada para avaliar se a causa da corrosão se deve à alteração química do revestimento devido ao contacto com o produto.

Nos últimos anos, verificou-se uma constante procura de alternativas mais rápidas que o teste de armazenamento. Vários estudos foram realizados na área das técnicas eletroquímicas para caracterizar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos, nomeadamente no setor das embalagens metálicas.

Hollaender (1997) estudou a interação entre os alimentos e as embalagens metálicas de alumínio por espectroscopia de impedância eletroquímica. O autor combinou medições de corrente alternada (AC) com corrente direta (DC) de forma a acelerar o processo de degradação das embalagens, técnica conhecida como AC-DC-AC. As medições com corrente alternada são não-destrutivas e dão informações acerca do estado da embalagem. Com a corrente DC é feita uma polarização catódica da amostra, levando à sua degradação. Os resultados mostraram que a redução catódica leva a um processo de delaminação entre a superfície metálica e o revestimento.<sup>[34]</sup>

Barilli et al. (2003) compararam três métodos para avaliar a adesão de revestimentos utilizados nas embalagens alimentares de folha de flandres: adesão seca (método mecânico), adesão molhada (método eletroquímico) e AC-DC-AC. Os resultados obtidos mostraram que a técnica AC-DC-AC permite comparar e avaliar, de forma quantitativa, a qualidade de diferentes revestimentos utilizados nas embalagens alimentares, recorrendo ao uso de soluções modelo de alimentos.<sup>[29]</sup>

Zhang et al. (2004) estudaram o transporte de água em metais revestidos com revestimentos de base epóxi, recorrendo às técnicas de EIS e FTIR-ATR. Foram testadas folhas de aço e de alumínio e a degradação das mesmas foi feita por imersão numa solução de NaCl, por um período de 533 h. A técnica EIS permitiu acompanhar a evolução da capacitância do revestimento ao longo do tempo, o que possibilitou a determinação do coeficiente de difusão da água. A técnica FTIR-ATR possibilitou averiguar se a estrutura química do revestimento foi alterada após a sua degradação.<sup>[35]</sup>

Bernardo et al. (2005) utilizaram a técnica de EIS para avaliar a influência de dois revestimentos e de dois vedantes na vida útil de uma embalagem de bebida. As latas de aço foram cheias com um refrigerante e acondicionadas durante 6 meses a 37 °C. Efetuaram-se medições de impedância antes e após o envelhecimento das latas, recorrendo a uma configuração experimental de 3 elétrodo. Os parâmetros determinados por esta técnica (a impedância, o ângulo de fase, a resistência e a capacitância) fornecem dados acerca das propriedades protetoras do revestimento, o que faz deste método uma técnica promissora para estudar o tempo de vida útil de embalagens metálicas.<sup>[36]</sup>

Vooy et al. (2011) propuseram um método para avaliar a compatibilidade entre embalagens metálicas e os produtos a serem embalados. O estudo foi realizado em aerossóis, recorrendo à espectroscopia de impedância eletroquímica. Após o enchimento dos aerossóis com diferentes produtos, desde espumas de barbear a produtos de limpeza, estes foram acondicionados numa estufa a 45 °C por um período de duas semanas. Realizaram-se medições de impedância ao longo do tempo, numa configuração experimental de dois elétrodo, de forma a seguir a evolução da degradação da embalagem. Os autores propuseram quatro modelos de circuitos elétricos equivalentes que representam os quatro tipos de degradação da embalagem mais comuns: poros, remoção do revestimento, bolhas e degradação do revestimento. Este método permite estudar a compatibilidade de diversos tipos de produtos com diferentes embalagens metálicas, fornecendo informações quanto à causa da degradação da embalagem.<sup>[24]</sup>

### 3 Descrição Técnica

Neste projeto foram estudados dois tipos de embalagens metálicas: aerossóis de folha de flandres (AFF) e aerossóis de alumínio (AA). O aerossol de folha de flandres é composto por três componentes: corpo, fundo e cúpula; e por esse motivo pode apresentar um sistema de envernizamento mais complexo. Neste caso são aplicados três revestimentos nos AFF: um de base epóxi, um PET (polietileno tereftalato) e um revestimento pó de base poliéster. Relativamente ao aerossol de alumínio, a sua estrutura consiste num monobloco e o seu revestimento interior é de base epóxi.

Os AFF são utilizados para armazenar um antitranspirante de base solvente, essencialmente constituído por cloridrato de alumínio e ciclopentasiloxano. Este produto não apresenta condutividade e tem pH ácido. Relativamente aos AA, estes são utilizados no embalamento de uma mousse de cabelo de base aquosa, sendo maioritariamente composta por água e álcool. A mousse apresenta um pH neutro e tem uma condutividade de 2,50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Para proceder à degradação das embalagens, utilizaram-se dois métodos distintos de envelhecimento acelerado: i) exposição numa estufa a uma temperatura constante de 45 °C e ii) método eletroquímico AC-DC-AC. A avaliação do grau de degradação provocado por estes dois métodos foi efetuada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para detetar alterações químicas no revestimento resultantes do contacto com o produto.

O objetivo deste projeto era fazer a degradação e a avaliação do estado do revestimento recorrendo unicamente ao produto a embalar. Contudo, quer a mousse de cabelo como o antitranspirante não possuem condutividade e, por esse motivo, utilizou-se um eletrólito para realizar os ensaios eletroquímicos. Desta forma, todas as medições de EIS assim como os ensaios de AC-DC-AC foram executados recorrendo a uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 20,4 g/L. Esta solução de eletrólito apresenta um pH de 7,2.

#### 3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de EIS foram realizados num potenciostato PGSTAT302N da marca AUTOLAB, com controlo potenciostático e em potencial de circuito aberto. As medições de impedância foram feitas numa gama de frequências de 1 Hz a 100 kHz, com uma amplitude do sinal imposto de 10 mV.

As análises de espectroscopia de impedância realizaram-se numa configuração experimental de três elétrodos: um elétrodo de trabalho, sendo este a embalagem metálica;

um contra eletrodo de aço; e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, que é usado para determinar com precisão o potencial através da interface eletroquímica (Figura 7). Toda a configuração experimental foi desenvolvida na Colep.

No sentido de minimizar as interferências externas exercidas sob o sistema, desenvolveu-se um caixa metálica, gaiola de Faraday, que permitiu obter resultados com menor ruído na gama das baixas frequências.<sup>[25][37]</sup> Na Figura 8 são apresentados os espectros de duas latas, uma analisada com a gaiola de Faraday e outra analisada sem a mesma, onde é visível a diferença do ruído sentido.

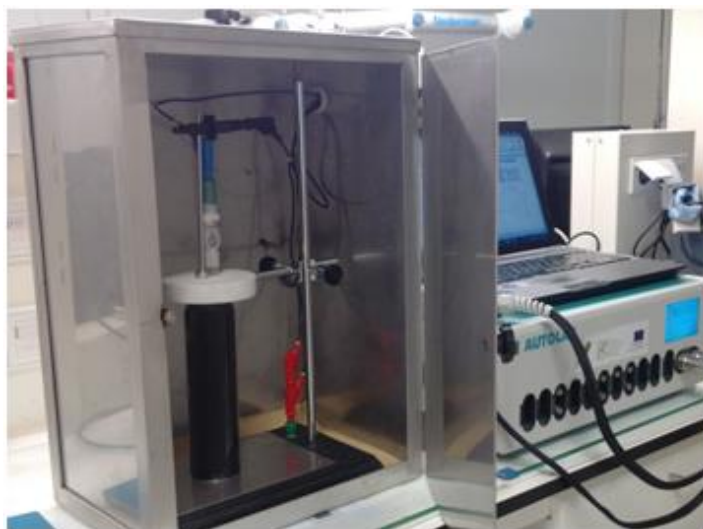


Figura 7 - Estação eletroquímica utilizada no projeto.

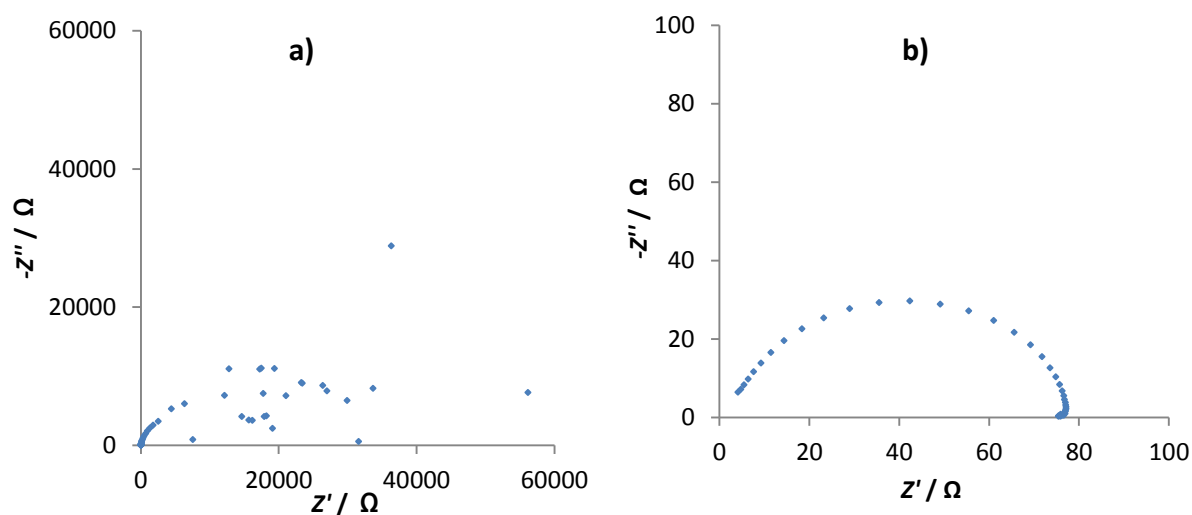


Figura 8 - a) Espetro analisado sem gaiola de Faraday; b) Espetro analisado com gaiola de Faraday.

### 3.2 Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro FTIR-ATR da marca Pike Miracle (Figura 9), utilizando um cristal de dureza média de ZnSe. Os ensaios foram feitos no intervalo espectral  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  com 64 varrimentos por espectro.



Figura 9 - Espectrofotômetro FTIR-ATR.

### 3.3 Envelhecimento na estufa

O envelhecimento na estufa foi feito a uma temperatura constante de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por um período de um mês. Este ensaio foi feito em aerossóis de folha de flandres e de alumínio, cheios tanto com o respetivo produto a embalar como com o eletrólito. Todas as embalagens foram cobertas no topo com *parafilm* de forma a evitar a evaporação do produto.

No que diz respeito às embalagens cheias com produto, foram feitas medições de impedância antes e após o envelhecimento em estufa, sendo que estas medições foram efetuadas recorrendo ao eletrólito. Em relação às latas cheias com o eletrólito, as medições EIS foram feitas semanalmente, ao longo das 4 semanas em estufa.

### 3.4 Método AC-DC-AC

O método AC-DC-AC foi realizado num potenciostato PGSTAT302N da marca AUTOLAB. As medições de impedância (AC) efetuaram-se numa gama de frequências de 1 Hz a 100 kHz, com uma amplitude do sinal imposto de 10 mV. As etapas de polarização catódica e de estabilização foram diferentes para cada tipo de aerossol, uma vez que as suas matérias-primas e características estruturais lhes conferem propriedades de resistência elétrica distintas. Desta forma, os AFF sofreram uma etapa de polarização catódica durante 120 s a um potencial de  $-2\text{ V}$ , seguida de uma fase de estabilização de 120 s. Relativamente aos AA, foi aplicado um potencial de  $-4\text{ V}$  durante 360 s, seguido de uma fase de relaxação de 360 s. Este método foi realizado com a mesma configuração experimental utilizada nas medições de EIS.

## 4 Resultados e Discussão

Este projeto tem como objetivo o estudo do comportamento anticorrosivo de embalagens de folha de flandres e de embalagens de alumínio; salienta-se que não é objetivo a comparação das duas embalagens, uma vez que se tratam de soluções distintas e, portanto, não comparáveis.

### 4.1 Envelhecimento na Estufa com Análise de EIS

O envelhecimento em estufa foi eficaz na degradação das embalagens de folha de flandres cheias com eletrólito. No entanto, não se verificaram sinais de degradação nos restantes casos. As Figuras A1.1-A1.4 (anexo 1) demonstram o estado final das embalagens após o envelhecimento na estufa.

#### 4.1.1 Aerossóis de Folha de Flandres (AFF)

Na Figura 10 são apresentados o digrama de Nyquist e a evolução do ângulo de fase em função da frequência (diagrama de Bode) referentes ao AFF cheio com eletrólito, representando a evolução da degradação ao longo de 4 semanas na estufa. No anexo 2 é apresentada a evolução do módulo de impedância em função da frequência (Figura A2.1).

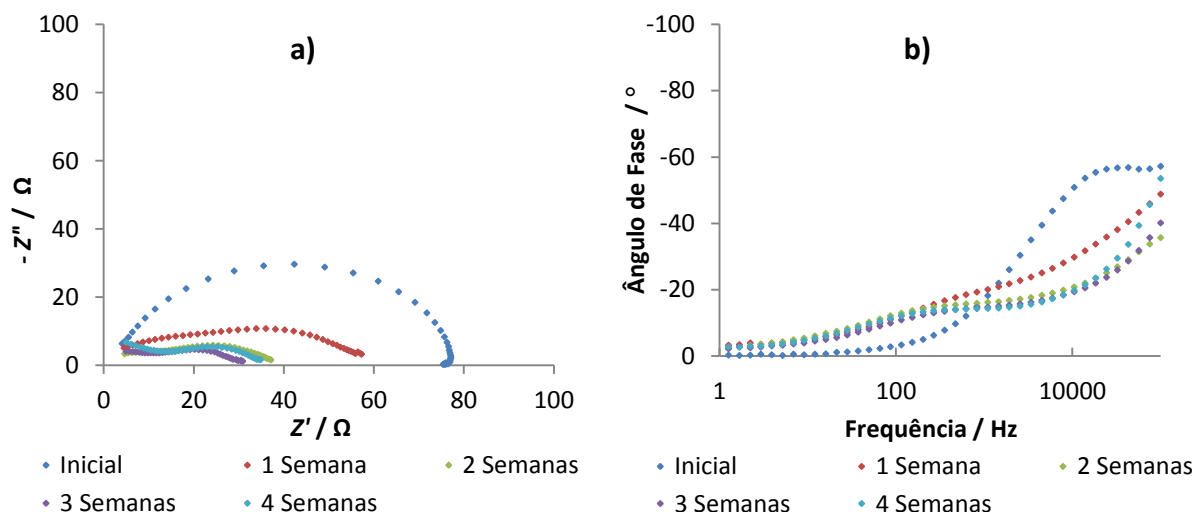


Figura 10 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AFF com a solução de eletrólito - evolução da degradação ao longo de 4 semanas em estufa.

Os dados do estado inicial da embalagem foram ajustados com o circuito equivalente apresentado na Figura 11, enquanto que os dados referentes às 4 semanas de degradação foram ajustados com o circuito equivalente apresentado na Figura 12. A qualidade do ajuste pode ser avaliada pela estatística  $\chi^2$  - razão entre a variância da amostra e a variância da

população; quanto menor for o valor de  $\chi^2$  melhor é o ajuste dos dados.<sup>[38]</sup> O  $\chi^2$  dos ajustes foi de 0,02 para o estado inicial e inferior a  $5 \times 10^{-3}$  nos restantes dados.



Figura 11 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados do estado inicial das embalagens de AFF e AA.

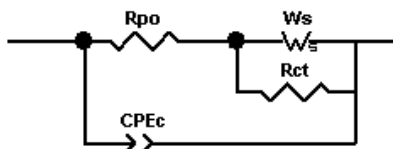


Figura 12 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados do AFF.

Todas as capacitâncias foram modeladas utilizando um elemento de fase constante (*CPE*), sendo este descrito como um “condensador imperfeito”. O *CPE* é matematicamente expresso por:<sup>[39]</sup>

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\tau(j\omega)^P} \quad (4.1)$$

em que  $\tau$  representa a constante de tempo do *CPE*,  $j$  é uma unidade imaginária,  $\omega$  é a frequência angular e  $P$  é uma constante relacionada com a rugosidade da superfície, cujo valor varia entre 0 e 1, em que 1 representa uma superfície perfeitamente lisa.<sup>[40]</sup> Assim, se  $P = 0$  o *CPE* apresenta a resposta de uma resistência, se  $P = 0,5$  apresenta a resposta de um elemento de warburg e se  $P = 1$  apresenta a resposta de um condensador. A partir dos parâmetros do *CPE* obtidos, é possível determinar a respetiva capacitância do revestimento:<sup>[41]</sup>

$$C_c = \frac{(R_{po} \times \tau)^{\frac{1}{P}}}{R_{po}} \quad (4.2)$$

Analisando a Figura 10, e tendo em consideração os circuitos elétricos equivalentes utilizados no ajuste dos espetros, é possível assinalar dois momentos distintos: o estado inicial do revestimento e o início e consequente progressão da corrosão. Na fase inicial, verifica-se a existência de uma única constante de tempo, que caracteriza as propriedades do revestimento. Isto indica que nesta fase o revestimento apresenta poros, no entanto estes não atingem o substrato metálico, pelo que não há contacto entre o eletrólito e o metal. O segundo momento é observado ao fim de uma semana na estufa, quando o eletrólito atinge o metal e dá-se início a um fenómeno de difusão de cargas entre o eletrólito e a superfície metálica, representado pelo elemento de warburg. Nesta fase, já se verifica a existência de duas constantes de tempo, pelo que o modelo utilizado já representa os fenómenos que

ocorrem na interface revestimento/eletrólito e na interface metal/eletrólito. Na Tabela 1 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados com os modelos das Figuras 11 e 12.

*Tabela 1 - Valores dos parâmetros ajustados com base nos circuitos das Figuras 11 e 12, para o AFF com solução de eletrólito degradado na estufa.*

Tempo / dias	$R_{po} / \Omega$	$CPE - \tau_c / F$	$CPE - P_c$	$C_c / F$	$R_{ct} / \Omega$	$Ws - R / \Omega$	$Ws - \tau / \Omega$	$Ws - P / \Omega$
0	79,2	$6,87 \times 10^{-6}$	0,745	$5,27 \times 10^{-7}$				
7	11,9	$2,43 \times 10^{-6}$	0,802	$1,85 \times 10^{-7}$	48,3	$2,35 \times 10^3$	1,65	0,461
14	13,7	$3,61 \times 10^{-5}$	0,606	$2,57 \times 10^{-7}$	24,9	$1,76 \times 10^3$	4,70	0,514
21	7,91	$5,56 \times 10^{-7}$	0,900	$1,41 \times 10^{-7}$	24,2	$2,33 \times 10^4$	$2,53 \times 10^3$	0,446
28	10,2	$1,62 \times 10^{-7}$	1,000	$1,62 \times 10^{-7}$	26,4	$8,88 \times 10^3$	162	0,477

Pela análise da Tabela 1, verifica-se uma grande diminuição da resistência dos poros,  $R_{po}$ , ao fim primeira semana, o que pode estar associado a um aumento do número de poros no revestimento ou a um aumento da área dos poros existentes, resultante da penetração do eletrólito pelos mesmos.<sup>[42]</sup> A partir da primeira semana, o valor do parâmetro mantém-se praticamente constante ao longo do tempo, indicando que a porosidade do revestimento não sofreu grande variação. No que diz respeito à resistência de transferência de carga na interface metal/eletrólito,  $R_{ct}$ , verifica-se que esta diminui da primeira para a segunda semana, sugerindo que nesta fase dá-se um aumento da velocidade da corrosão. Relativamente à capacitância do revestimento, verifica-se que a sua tendência é decrescer ao longo do tempo. A capacitância do revestimento é dada por:<sup>[43]</sup>

$$C_c = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (4.3)$$

em que  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica do revestimento,  $A$  é a área do revestimento exposta ao eletrólito e  $d$  é a espessura do revestimento. Assim, com o avanço da corrosão e consequente perda de revestimento deveria esperar-se uma diminuição da capacitância. No entanto, a perda de revestimento observada é muito pequena enquanto a redução da capacitância é cerca de 3 vezes - ver Tabela 1. Desta forma a diminuição da capacitância não pode ser explicada unicamente pela perda de revestimento.

A capacitância pode diminuir devido a dois fatores: i) a penetração do eletrólito no revestimento pode diminuir a constante dielétrica do mesmo e ii) a penetração do eletrólito origina o inchamento do revestimento e assim o seu aumento de espessura e consequente diminuição da capacitância - ver equação (4.3).<sup>[44]</sup> No entanto,  $\varepsilon_r$  tem normalmente um valor entre 4 e 8 dependendo do tipo de revestimento orgânico<sup>[21]</sup>, enquanto a constante dielétrica do sal do eletrólito é  $\varepsilon_{Na_2SO_4} = 2,7$  e da água  $\varepsilon_{H_2O} = 80,3$ .<sup>[45]</sup> Desta forma deveria esperar-se



não uma diminuição mas um aumento da capacitância. A variação da espessura do revestimento também não poderá justificar por si só a diminuição deste parâmetro; uma diminuição de 3 vezes da capacitância deveria corresponder a um aumento da espessura do revestimento da mesma quantidade - ver equação (4.3) - e isso não aconteceu. Por outro lado, pode esperar-se que o revestimento em contacto com o eletrólito sofra algum inchamento. O inchamento do revestimento deverá corresponder à sorção de eletrólito e desta forma à diminuição da sua capacidade de isolamento elétrico. Um revestimento com menor resistência à condução elétrica origina uma menor capacidade no armazenamento de cargas elétricas e assim uma menor capacitância. Embora esta última hipótese possa justificar o fenómeno observado, a verdade é que apenas um estudo mais profundo permitirá tirar conclusões sobre a razão efetiva da diminuição da capacitância.

Relativamente ao elemento de warburg,  $W_s$ , este aparece no diagrama de Nyquist na gama das frequências baixas, uma vez que o fenómeno de difusão de cargas associado a este elemento é um processo lento.<sup>[46]</sup> A impedância do elemento de warburg é composta por 3 parâmetros:  $R$  que representa a resistência à difusão;  $\tau$  que representa a constante de tempo da difusão, sendo dependente da espessura efetiva da difusão e do coeficiente de difusão efetivo da espécie; e  $P$  que é uma constante que varia entre 0 e 1. Este elemento é matematicamente expresso por:<sup>[39][47]</sup>

$$Z_w = \frac{R \times \tanh[(j \times \tau \times \omega)^P]}{(j \times \tau \times \omega)^P} \quad (4.4)$$

Os resultados obtidos mostraram que o parâmetro  $W_s - R$  apresentou uma variação irregular ao longo do ensaio. Este comportamento poderá estar relacionado com a forma como os parâmetros são obtidos - minimização do somatório do quadrado dos desvios.

Apresenta-se na Figura 13 o digrama de Nyquist e o diagrama de bode para o AFF cheio com o produto antitranspirante, no estado inicial e após estar acondicionado durante 4 semanas na estufa. A Figura A2.2 (anexo 2) representa a respetiva evolução do módulo de impedância em função da frequência.

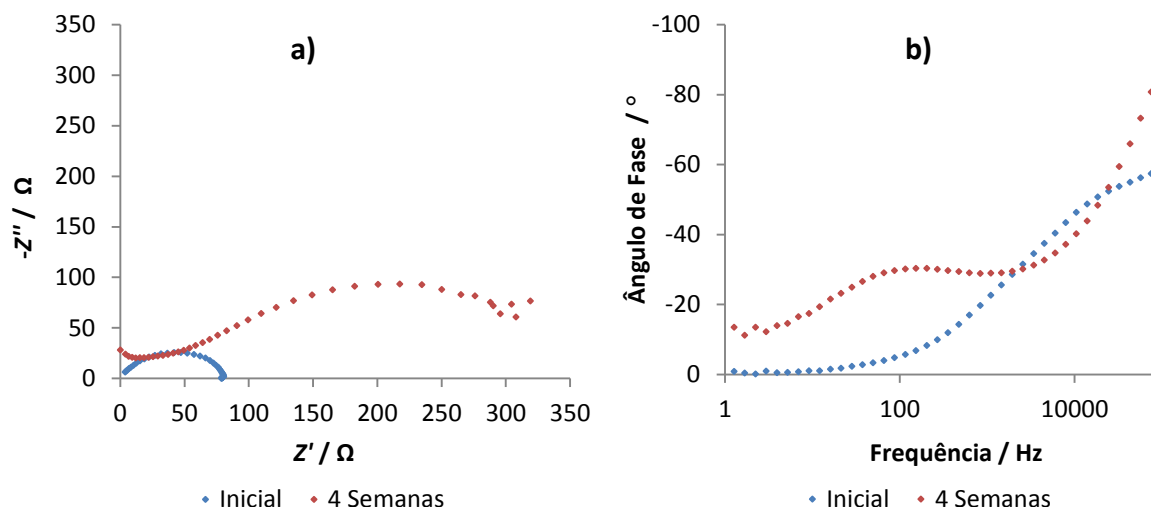


Figura 13 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AFF com produto - comparação do estado inicial com o estado após 4 semanas em estufa.

Pela análise da Figura 13 verifica-se que após as 4 semanas na estufa a impedância aumentou. De facto, este aumento deve-se a uma má remoção do produto da embalagem. Apesar das diversas lavagens realizadas, manteve-se uma fina camada de produto a revestir toda a lata, que era de fácil perceção. Uma vez que o produto não apresenta condutividade, este pode funcionar como uma camada protetora da lata, aumentando assim a resistência do sistema. Uma análise visual feita à embalagem permitiu verificar que não existiam pontos de corrosão (Figura A1.2).

#### 4.1.2 Aerossóis de Alumínio (AA)

Na Figura 14 são apresentados o digrama de Nyquist e a evolução do ângulo de fase em função da frequência, referentes ao AA cheio com eletrólito. Encontra-se presente no anexo 2 a respetiva evolução do módulo de impedância em função da frequência (Figura A2.3).

Devido ao elevado ruído sentido neste tipo de embalagens, os espectros foram analisados numa gama de frequências de 200 Hz a 100 kHz.

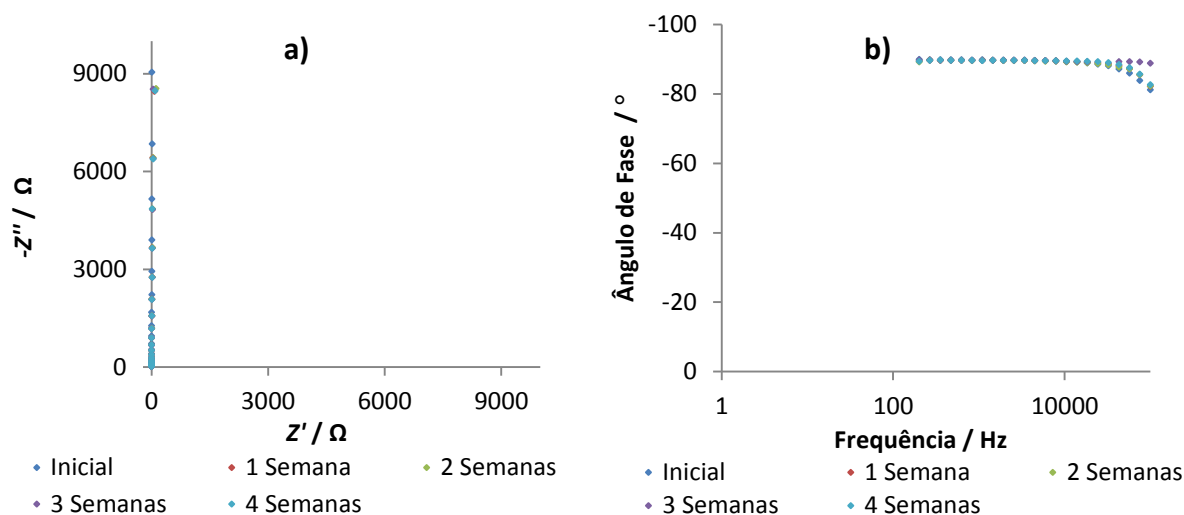


Figura 14 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AA com solução de eletrólito - evolução da degradação ao longo de 4 semanas em estufa.

Os dados foram ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado na Figura 11. O parâmetro  $\chi^2$  do ajuste foi de 0,1 para o estado inicial e inferior a 0,07 nos restantes dados.

Observando a Figura 14, conclui-se que esta embalagem apresenta um revestimento intacto, i.e., sem poros. Isto pode ser comprovado pelo ângulo de fase de  $90^\circ$  em toda a gama de frequências.<sup>[24]</sup> Este comportamento mantém-se constante com o decorrer do tempo, pelo que se conclui que um mês em estufa não é tempo suficiente para provocar a degradação destas embalagens metálicas. Esta conclusão é corroborada pelo aspeto das latas, que não apresentam qualquer indício de corrosão (Figura A1.3). De modo a ser possível observar a evolução da degradação com este método de envelhecimento, seria necessário aumentar o tempo de acondicionamento em estufa. Por outro lado, também seria possível usar uma temperatura de  $55^\circ\text{C}$ , uma vez que os testes de armazenamento realizados às latas de alumínio são feitos a essa temperatura. No caso das embalagens de folha de flandres, o teste de armazenamento não pode ser feito a uma temperatura superior a  $45^\circ\text{C}$ , pois origina resultados inconstantes.<sup>[37]</sup>

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados com o modelo da Figura 11. Pela análise dos resultados verifica-se que neste período de envelhecimento deu-se uma ligeira diminuição da resistência dos poros, sugerindo um pequeno aumento do número de poros do revestimento. Simultaneamente, verifica-se uma ligeira diminuição da capacitância do revestimento à medida que a  $R_{po}$  diminui. Isto pode estar relacionado com o aumento da espessura do revestimento, devido à penetração do eletrólito nos poros que se formaram. No entanto seria necessário um estudo mais profundo para compreender a razão da diminuição da capacitância.

*Tabela 2 - Valores dos parâmetros ajustados com base no circuito da Figura 11, para o AA com solução de eletrólito degradado na estufa.*

Tempo / dias	$R_{po} / \Omega$	$CPE - \tau_c / F$	$CPE - P_c$	$C_c / F$
0	$1,42 \times 10^{19}$	$1,22 \times 10^{-7}$	0,961	$3,83 \times 10^{-7}$
7	$6,41 \times 10^{18}$	$1,10 \times 10^{-7}$	0,979	$1,96 \times 10^{-7}$
14	$2,12 \times 10^{18}$	$1,09 \times 10^{-7}$	0,981	$1,82 \times 10^{-7}$
21	$1,76 \times 10^{18}$	$9,49 \times 10^{-7}$	0,997	$1,02 \times 10^{-7}$
28	$4,05 \times 10^{18}$	$1,13 \times 10^{-7}$	0,977	$2,16 \times 10^{-7}$

Na Figura 15 são apresentados os diagramas de Nyquist e de Bode para o AA cheio com o produto mousse de cabelo, no estado inicial e após estar acondicionado durante 4 semanas na estufa. A Figura A2.4 (anexo 2) representa a respetiva evolução do módulo de impedância em função da frequência.

Os espectros foram analisados numa gama de frequências de 200 Hz a 100 kHz, devido ao elevado ruído sentido nas baixas frequências.

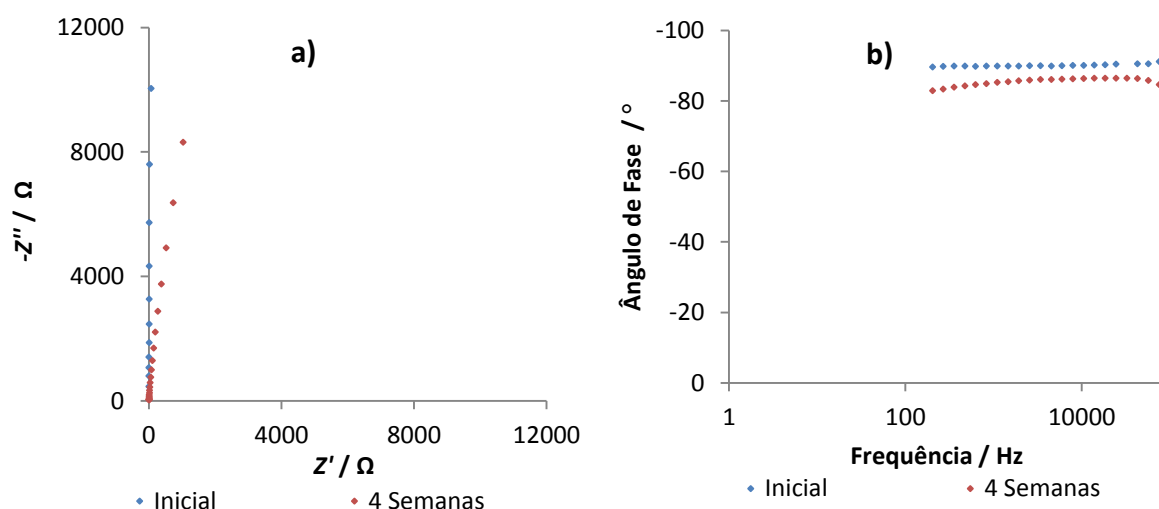


Figura 15 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AA com produto - comparação do estado inicial com o estado após 4 semanas em estufa.

Observando a Figura 15, verifica-se uma diminuição do ângulo de fase, podendo indicar uma ligeira degradação do sistema. Feita uma análise visual à embalagem apura-se que não existem pontos de corrosão nem sinais de degradação. Os valores dos parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 3. Apesar de neste caso a remoção do produto ter sido melhor conseguida, não é possível garantir que tenha sido feita uma remoção total do mesmo, pelo que os resultados podem não representar o verdadeiro estado do sistema.

*Tabela 3 - Valores dos parâmetros ajustados com base no circuito da Figura 11, para o AA com produto degradado na estufa.*

Tempo / dias	$R_{po} / \Omega$	$CPE - \tau_c / F$	$CPE - P_c$	$C_c / F$
0	$2,35 \times 10^{19}$	$9,92 \times 10^{-8}$	0,970	$2,36 \times 10^{-7}$
28	$3,15 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{-7}$	0,944	$1,16 \times 10^{-7}$

Pela Tabela 3 verifica-se que ocorreu uma redução drástica da  $R_{po}$ , indicando que neste período de tempo deu-se a formação de alguns poros na camada do revestimento. Contudo estes poros não atingiram o substrato metálico pelo que não há interação entre o eletrólito e o metal. A capacitância do revestimento sofreu uma ligeira diminuição, o que pode significar que ocorreu uma alteração das propriedades do revestimento devido à sua interação com o eletrólito.

## 4.2 Método AC-DC-AC

O método AC-DC-AC revelou-se uma técnica expedita e eficaz na degradação dos dois tipos de embalagens. No anexo 1, as Figuras A1.5 e A1.6 mostram o estado final das embalagens de folha de flandres e de alumínio, respetivamente, após execução do método AC-DC-AC.

### 4.2.1 Aerossóis de Folha de Flandres (AFF)

São apresentados na Figura 16 os diagramas de Nyquist e de Bode referentes ao AFF no seu estado inicial e após 1 e 5 ciclos de AC-DC-AC. Encontra-se presente no anexo 2 a respetiva evolução do módulo de impedância em função da frequência (Figura A2.5).

Os dados do estado inicial da embalagem foram ajustados com o circuito equivalente apresentado na Figura 11, enquanto que os dados referentes aos 5 ciclos de AC-DC-AC foram ajustados com o circuito equivalente da Figura 12. O parâmetro  $\chi^2$  dos ajustes foi inferior a  $7 \times 10^{-3}$ . Os valores dos parâmetros ajustados pelos circuitos elétricos equivalentes estão apresentados na Tabela 4.

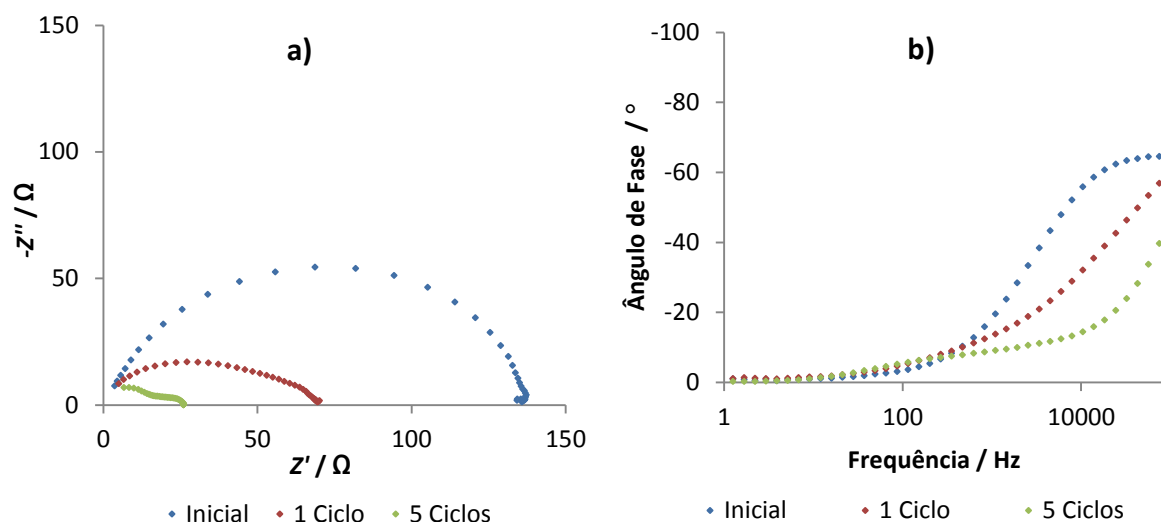


Figura 16 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AFF no estado inicial e após 1 e 5 ciclos de AC-DC-AC.

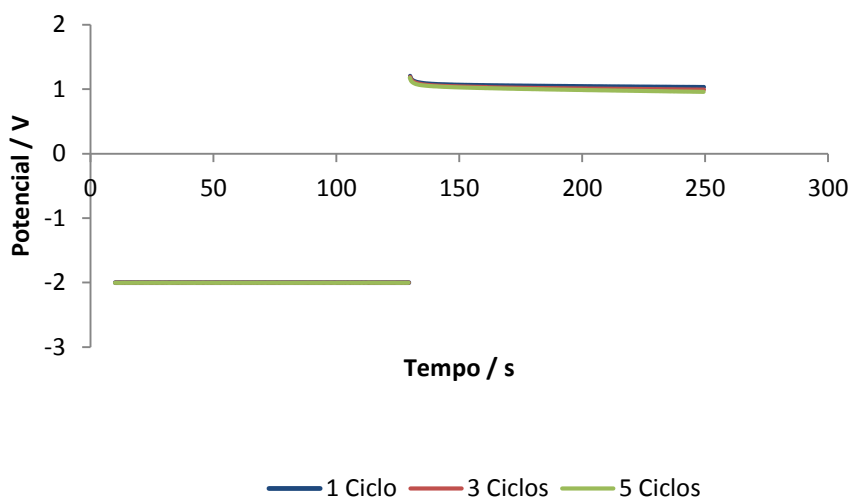
Tabela 4 - Valores dos parâmetros ajustados com base nos circuitos das Figuras 11 e 12, para o AFF degradado pelo método AC-DC-AC.

Ciclos	$R_{po} / \Omega$	$CPE - \tau_c / F$	$CPE - P_c$	$C_c / F$	$R_{ct} / \Omega$	$Ws - R / \Omega$	$Ws - \tau / \Omega$	$Ws - P / \Omega$
0	139	$2,31 \times 10^{-6}$	0,811	$3,54 \times 10^{-7}$				
1	37,7	$1,87 \times 10^{-6}$	0,808	$1,92 \times 10^{-7}$	32,9	$4,08 \times 10^3$	0,911	0,540
2	17,0	$2,65 \times 10^{-7}$	0,940	$1,20 \times 10^{-7}$	21,9	$2,08 \times 10^3$	0,930	0,491
3	14,0	$1,81 \times 10^{-7}$	0,967	$1,17 \times 10^{-7}$	13,7	$3,54 \times 10^3$	6,09	0,505
4	14,6	$2,49 \times 10^{-7}$	0,944	$1,18 \times 10^{-7}$	11,6	$1,14 \times 10^4$	41,3	0,550
5	14,0	$2,24 \times 10^{-7}$	0,951	$1,16 \times 10^{-7}$	12,6	$1,08 \times 10^4$	49,6	0,538

Observando a Figura 16, verifica-se que a impedância diminui à medida que são executados os ciclos de AC-DC-AC, assinalando a degradação do sistema. Pela Tabela 4, averigua-se que o primeiro ciclo provocou uma acentuada diminuição da resistência à transferência de carga nos poros,  $R_{po}$ , o que pode significar um aumento relevante do número de poros do revestimento ou um aumento da área dos poros existentes. A partir do segundo ciclo, a  $R_{po}$  mantém-se praticamente constante, o que pode indicar que a porosidade do revestimento não se alterou. O mesmo comportamento foi verificado relativamente à resistência à transferência de cargas na interface metal/eletrólito,  $R_{ct}$ , que decresceu até ao terceiro ciclo e a partir daí não sofreu grande variação. Isto pode indicar que a velocidade de corrosão aumentou gradualmente com a degradação provocada até ao terceiro ciclo, tendo depois estabilizado. Relativamente à capacitância do revestimento,  $C_c$ , esta apresenta o

mesmo comportamento que nos casos anteriores. Numa primeira fase da degradação este parâmetro decresce, convergindo para um valor constante. Assim, nos primeiros ciclos a penetração do eletrólito nos poros alterou as propriedades do revestimento (constante dielétrica, condução elétrica e/ou espessura do filme), e a partir do segundo ciclo parece ter ocorrido a saturação do revestimento por sorção do eletrólito.<sup>[48]</sup> No que diz respeito ao  $W_s$  verifica-se que este se mantém constante até ao terceiro ciclo aumentando muito a partir do quarto ciclo. O aumento do valor do elemento de warburg indica uma maior dificuldade do transporte de cargas por difusão, no eletrólito. Este aumento pode ser real ou estar associado a erros experimentais ou à forma de obtenção dos parâmetros do equivalente elétrico. É necessário um estudo mais aprofundado para se poderem tirar conclusões mais fundadas.

Uma outra forma de avaliar o estado do sistema é seguindo a evolução do potencial de circuito aberto após a fase de polarização, Figura 17. Com o aumento da degradação do revestimento observa-se uma convergência do valor do potencial durante a fase de relaxação para um valor próximo do potencial de oxidação do metal.<sup>[49][50]</sup>



*Figura 17 - Evolução do potencial de circuito aberto para o AFF após 1, 3 e 5 ciclos do método AC-DC-AC.*

Observando a Figura 17, verifica-se que o potencial de circuito aberto tende a decrescer à medida que o número de ciclos aumenta, indicando um aumento do estado de degradação do revestimento. É possível constatar que no quinto ciclo o potencial ainda se encontra afastado do potencial de oxidação do ferro ( $E^0 = 0,44 \text{ V}$ ). De facto, determinou-se que isto aconteceu devido ao sistema não ter tido tempo suficiente para atingir o novo estado de equilíbrio. Isto é corroborado pela Figura A3.1 (anexo 3), correspondente a um ensaio feito após 3 ciclos de AC-DC-AC, em que se leu o potencial de circuito aberto por um período de 13 h. Os resultados demonstram que são necessários aproximadamente 30 minutos para que o sistema atinja o novo estado de equilíbrio, próximo do potencial de oxidação do metal. Verificou-se que na

fase de polarização catódica a corrente de corrosão era na ordem dos  $1,33 \times 10^{-4}$  mol/h, tendo diminuído para  $2,24 \times 10^{-9}$  mol/h na fase de relaxação. Esta drástica diminuição da corrente revela que após a fase de polarização a embalagem praticamente não sofre corrosão.

#### 4.2.2 Aerossóis de Alumínio (AA)

Na Figura 18 são apresentados o diagrama de Nyquist e a evolução do ângulo de fase em função da frequência referente à degradação do AA pelo método AC-DC-DC. A respetiva evolução do módulo de impedância em função da frequência é apresentada na Figura A2.6 (anexo 2).

Até ao segundo ciclo os dados foram analisados numa gama de frequências de 200 Hz a 100 kHz, devido ao ruído que se fazia sentir na gama das baixas frequências. A partir do terceiro ciclo aumentou-se a gama de frequências para 6 Hz a 100 kHz.

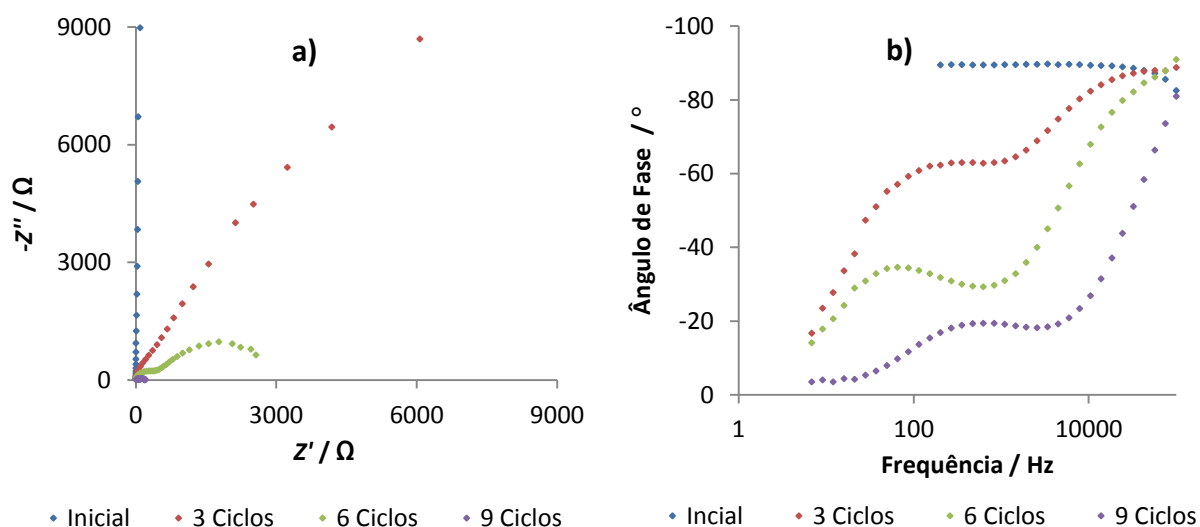


Figura 18 - a) Diagrama de Nyquist e b) diagrama de Bode para o AA no estado inicial e após 3, 6 e 9 ciclos de AC-DC-AC.

Os dados referentes ao estado inicial assim como ao primeiro e segundo ciclo, foram ajustados com o circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 11. A partir do terceiro ciclo, o ajuste dos dados foi efetuado com o circuito equivalente da Figura 19. Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados com estes dois modelos de circuitos elétricos.

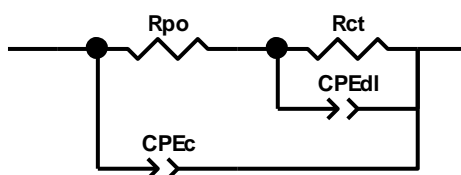


Figura 19 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados do AA.



*Tabela 5 - Valores dos parâmetros ajustados com base nos circuitos das Figuras 11 e 19, para o AA degradado pelo método AC-DC-AC.*

Ciclos	$R_{po} / \Omega$	$CPE - \tau_c / F$	$CPE - P_c$	$C_c / F$	$R_{ct} / \Omega$	$CPE - \tau_{dl} / F$	$CPE - P_{dl}$	$C_{dl} / F$
0	$1,00 \times 10^{20}$	$1,04 \times 10^{-7}$	0,980	$1,89 \times 10^{-7}$				
1	$2,53 \times 10^{11}$	$1,59 \times 10^{-7}$	0,937	$3,23 \times 10^{-7}$				
2	$4,40 \times 10^4$	$3,06 \times 10^{-7}$	0,883	$1,73 \times 10^{-7}$				
3	$1,76 \times 10^3$	$2,19 \times 10^{-7}$	0,910	$1,01 \times 10^{-7}$	$3,13 \times 10^4$	$6,22 \times 10^{-7}$	0,810	$2,40 \times 10^{-7}$
4	298	$1,99 \times 10^{-7}$	0,916	$8,17 \times 10^{-8}$	$6,63 \times 10^3$	$1,49 \times 10^{-6}$	0,892	$8,51 \times 10^{-7}$
5	92,8	$8,06 \times 10^{-8}$	0,983	$6,55 \times 10^{-8}$	$1,11 \times 10^3$	$4,86 \times 10^{-6}$	0,860	$2,08 \times 10^{-6}$
6	483	$1,97 \times 10^{-7}$	0,914	$8,28 \times 10^{-8}$	$2,68 \times 10^3$	$9,92 \times 10^{-6}$	0,747	$2,90 \times 10^{-6}$
7	49,7	$8,36 \times 10^{-8}$	1,000	$8,36 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^3$	$2,20 \times 10^{-5}$	0,784	$4,41 \times 10^{-6}$
8	58,6	$8,43 \times 10^{-8}$	1,000	$8,43 \times 10^{-8}$	125	$2,01 \times 10^{-5}$	0,805	$4,74 \times 10^{-6}$
9	65,6	$8,44 \times 10^{-8}$	1,000	$8,44 \times 10^{-8}$	136	$4,53 \times 10^{-5}$	0,705	$5,39 \times 10^{-6}$

Pela análise da Figura 18 e tendo em consideração a Tabela 5, verifica-se que no estado inicial a embalagem apresenta um comportamento associado a um revestimento sem poros. Até ao segundo ciclo é possível seguir uma diminuição da resistência aos poros, indicando que ocorreu a formação de poros na camada de revestimento sem que estes tenham atingido a superfície metálica. A partir do terceiro ciclo é visível uma segunda constante de tempo, revelando que nesta fase o eletrólito já atingiu o metal, levando à ocorrência de reações eletroquímicas nesta interface. A interface metal/eletrólito pode ser caracterizada pelos parâmetros  $R_{ct}$  e  $C_{dl}$ , em que  $C_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada. Este parâmetro é uma medida associada à área de delaminação do revestimento, indicativo da existência de corrosão no metal.

De um modo global, verifica-se que a tendência da  $R_{po}$  é diminuir com o número de ciclos de AC-DC-AC, indicando a formação de novos poros no revestimento. Por vezes verifica-se um aumento deste parâmetro que pode resultar da acumulação de produtos de corrosão nos poros. A capacitância do revestimento diminuiu nas primeiras fases da degradação, possivelmente devido à alteração das propriedades do revestimento, provocadas pela penetração do eletrólito nos poros do mesmo. A partir do sexto ciclo o valor deste parâmetro estabilizou, possivelmente devido à saturação do revestimento por sorção do eletrólito. A  $R_{ct}$  apresenta um comportamento semelhante: reduz muito nos primeiros ciclos e a partir do sétimo o seu valor não sofre grande variação. Isto pode indicar que a velocidade de corrosão aumentou gradualmente com a degradação provocada, tendo por fim estabilizado.

Relativamente à  $C_{dl}$ , verifica-se que esta aumenta continuamente com o número de ciclos executados. Este comportamento pode indicar um aumento da área de contacto do metal com o eletrólito, sinal de existência de corrosão na superfície metálica.

A evolução do potencial de circuito aberto após o processo de polarização catódica é apresentada na Figura 20.

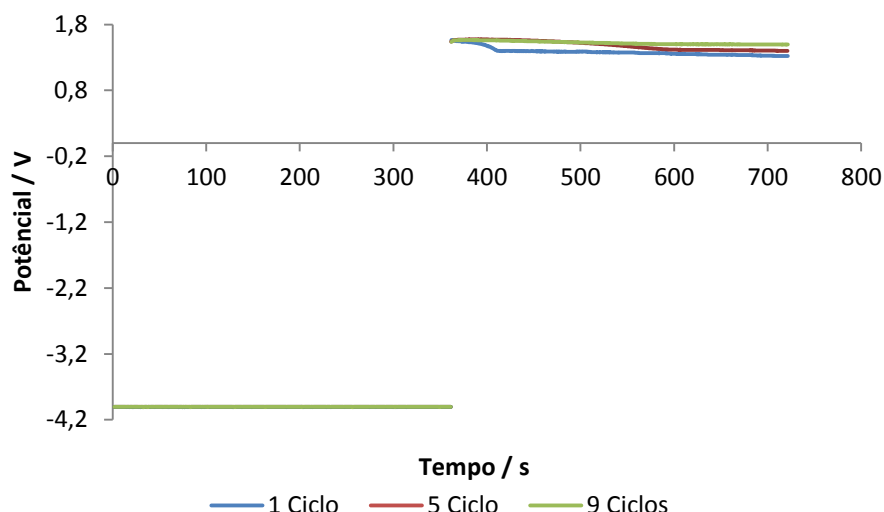


Figura 20 - Evolução do potencial de circuito aberto para o AA após 1, 5 e 9 ciclos do método AC-DC-AC.

A Figura 20 demonstra que, à medida que são executados os ciclos de AC-DC-AC, o potencial de circuito aberto aumenta, aproximando-se do potencial de oxidação do alumínio ( $E^0 = 1,66$  V). O novo estado de equilíbrio atingindo pode indicar que está a ocorrer corrosão no substrato metálico, provocado pela fase de polarização catódica. No entanto, verifica-se que na fase de relaxação, o sistema tem uma corrente de corrosão de  $1,93 \times 10^{-9}$  mol/h, o que mostra que a velocidade de corrosão do metal é muito reduzida e, portanto, este fenómeno não é significativo nesta fase. A corrosão do sistema ocorre na fase de polarização, onde a corrente de corrosão é de aproximadamente  $9,95 \times 10^{-5}$  mol/h.

Os resultados obtidos por este método demonstram que é uma técnica eficaz e expedita na degradação da embalagem metálica, provocando ao fim de um curto espaço de tempo uma corrosão contínua do substrato metálico.

### 4.3 Evolução dos Parâmetros de Ajuste

Na Figura 21 é feita uma comparação da evolução dos parâmetros de ajuste para o método AC-DC-AC e o envelhecimento na estufa no caso de uma embalagem de folha de flandres. Uma vez que o acondicionamento em estufa do aerossol de alumínio não foi

suficiente para provocar a sua degradação, não foi possível fazer uma comparação desse método com o AC-DC-AC.

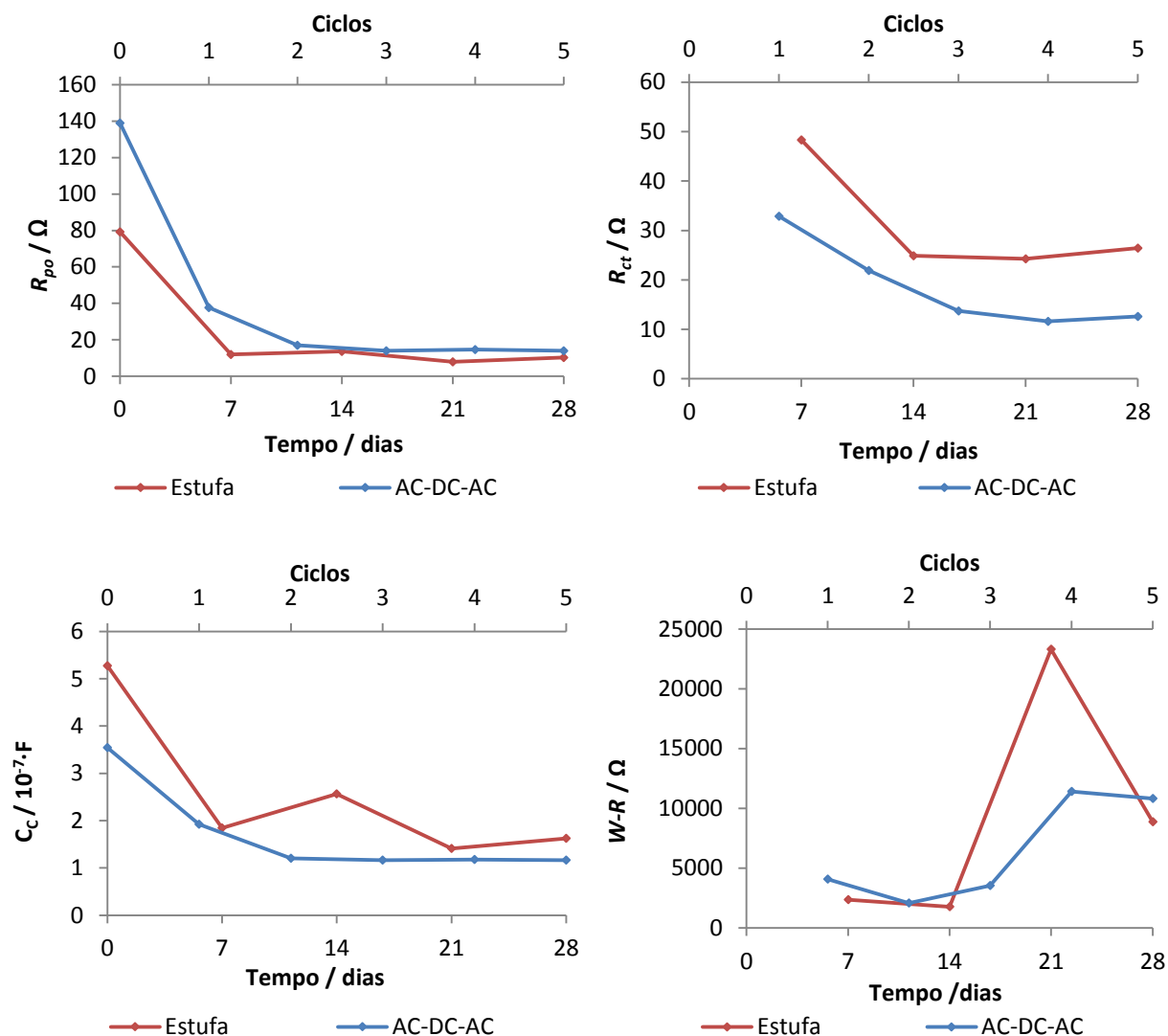


Figura 21 - Evolução dos vários parâmetros de ajuste com o tempo de acondicionamento em estufa e com o número de ciclos do método AC-DC-AC para o AFF (as linhas foram adicionadas para facilitar a leitura).

Comparando a evolução dos parâmetros dos dois métodos de envelhecimento acelerado, observa-se que esta apresenta um comportamento semelhante nos dois casos. O parâmetro que demonstrou maior variabilidade foi o elemento de warburg, não sendo possível concluir qual o comportamento típico deste parâmetro. Verificou-se que os restantes parâmetros tendem a diminuir numa primeira fase de degradação, até que se tornam aproximadamente constantes ao longo do tempo/ciclos de degradação.

O método de AC-DC-AC e o envelhecimento em estufa com análise EIS demonstraram ser técnicas reprodutíveis. Uma vez que ambos os métodos permitiram retirar as mesmas conclusões, existe a possibilidade de ser estabelecida uma correlação entre as duas técnicas

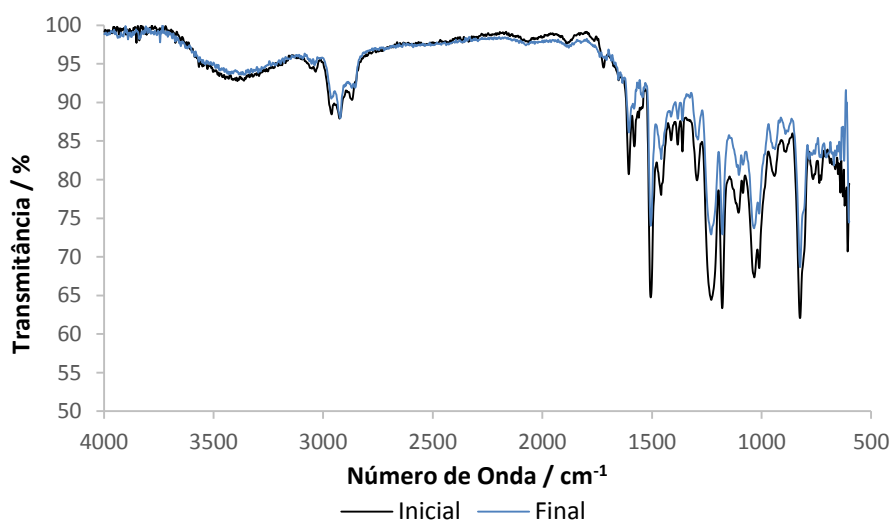
de degradação em alguns casos específicos. No entanto, estes ensaios são preliminares pelo que serão necessários mais testes para corroborar estes resultados.

## 4.4 Análise com FTIR-ATR

Foi feita uma análise de espectroscopia de infravermelho aos revestimentos interiores das embalagens antes e após estas terem sido envelhecidas em estufa com o respetivo produto a embalar. Sentiu-se alguma dificuldade na remoção do produto da lata, pelo que não é possível garantir que tenha sido feita uma remoção completa do mesmo. Uma análise visual às embalagens, permitiu verificar que não existiam pontos de corrosão no seu interior (Figura A1.2 e Figura A1.4).

### 4.4.1 Aerossóis de Folha de Flandres (AFF)

Na Figura 22 são apresentados os espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas em estufa, do corpo de uma embalagem de folha de flandres. O revestimento aplicado no corpo destas embalagens é de base epóxi.

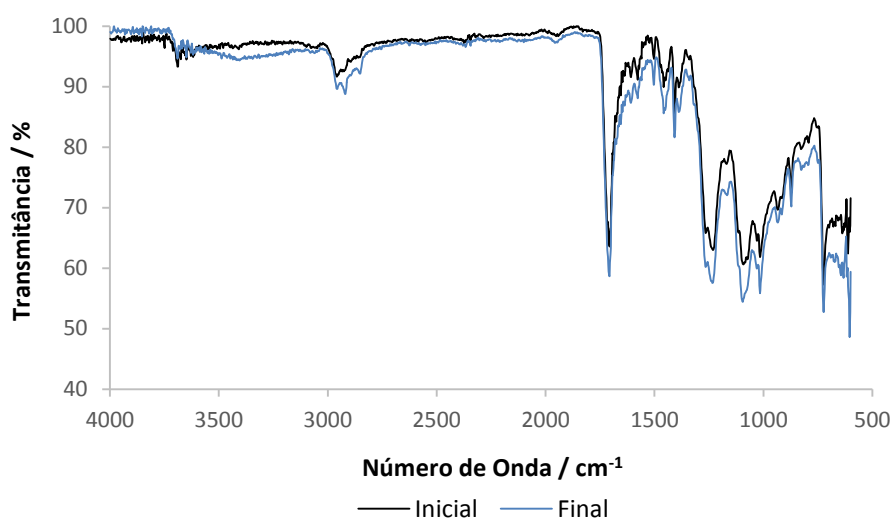


*Figura 22 - Comparação dos espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas de envelhecimento na estufa, referentes ao corpo da embalagem AFF.*

Os picos de transmitância a  $825\text{ cm}^{-1}$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração de distensão da ligação C – O do grupo epóxi. Verifica-se a presença de um grupo fenil-alquil éter pelo pico a  $1035\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C – O – C, e pelo pico a  $1230\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a uma ligação C – O deste grupo. A  $1606\text{ cm}^{-1}$  encontra-se um pico relativo à vibração de distensão da ligação C = C de um anel aromático e a  $1505\text{ cm}^{-1}$  observa-se um pico referente à vibração de distensão da ligação C – H do grupo anel aromático. Entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  observam-se picos relativos a vibrações de distensão das ligações C – H aromáticas e alifáticas.

Pela comparação dos dois espectros de IV da Figura 22, verifica-se uma % de transmitância mais elevada no estado final, i.e., uma menor absorvância da radiação IV, o que pode indicar que ao fim de 4 semanas na estufa a quantidade de revestimento diminuiu ligeiramente. No estado final não se observa a presença de novos picos, o que permite constatar que o produto foi bem removido nesta zona.

Os espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas em estufa, referentes à soldadura do AFF são apresentados na Figura 23. O revestimento aplicado na costura da soldadura é de base poliéster.



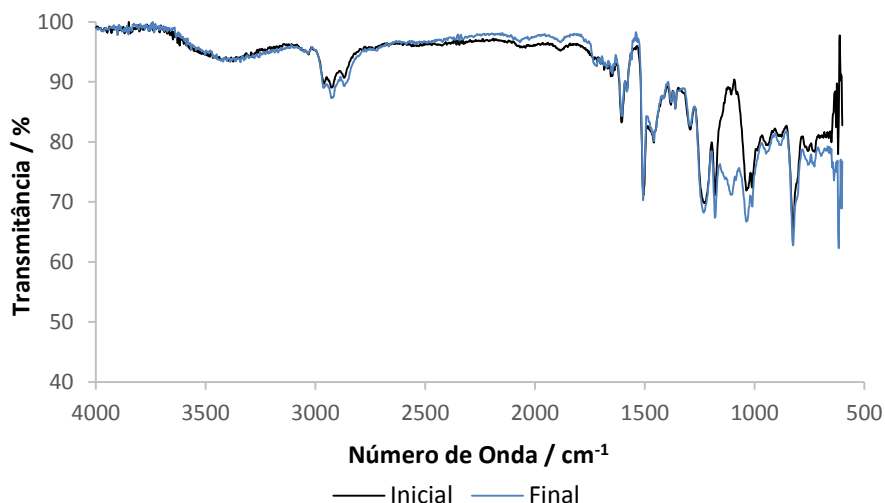
*Figura 23 - Comparação dos espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas de envelhecimento na estufa, referentes à soldadura da embalagem AFF.*

Nos espectros da Figura 23 verifica-se um pico de intensidade forte a  $1708\text{ cm}^{-1}$  correspondente à ligação  $\text{C}=\text{O}$  do grupo éster. A ligação  $\text{C}-\text{O}$  do grupo éster surge a  $1230\text{ cm}^{-1}$ . A  $725\text{ cm}^{-1}$  verifica-se um pico correspondente à vibração flexão fora do plano de uma ligação  $\text{C}-\text{H}$ , possivelmente relativa a um alceno ou a um anel aromático. A intensidade desta ligação pode indicar que o polímero apresenta uma cadeia longa de ligações  $\text{CH}_2$ . A ligação  $\text{C}=\text{C}$ , referente a um grupo alceno ou aromático, surge a  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  observam-se picos relativos a vibrações de distensão das ligações  $\text{C}-\text{H}$  aromáticas e alifáticas.

Observa-se que no estado final a % de transmitância é ligeiramente mais baixa por todo o espectro, i.e., ocorre uma maior absorvância da radiação de IV. Isto indica que existe uma maior concentração das moléculas absorventes e, portanto, do revestimento. Estes resultados podem apontar para uma pequena variação da espessura do revestimento associada à aplicação do mesmo.

#### 4.4.2 Aerossóis de Alumínio (AA)

Na Figura 24 são apresentados os espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas em estufa do AA. Nestas embalagens é aplicado um revestimento de base epóxi.



*Figura 24 - Comparação dos espectros de IV do estado inicial e após 4 semanas de envelhecimento na estufa, referentes à embalagem AA.*

A ligação C – O do grupo epóxi é detetada a  $824\text{ cm}^{-1}$  e a  $1011\text{ cm}^{-1}$ . O pico de transmitância a  $1038\text{ cm}^{-1}$  corresponde a uma ligação C – O – C do grupo fenil-alquil éter. Já a ligação C – O deste mesmo grupo é observada a  $1232\text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se a presença de um anel aromático pelos picos a  $1508\text{ cm}^{-1}$  e a  $1647\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às ligações C – H e C = C, respetivamente. Entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  são detetados picos relativos às ligações C – H aromáticas e alifáticas.

Comparando o estado inicial com o estado final verifica-se que os espectros apresentam pouca variação em termos de transmitância, contudo observa-se a presença de um novo pico a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Tendo em consideração que o produto é essencialmente composto por água e álcoois, este pico pode corresponder a uma ligação C – O de um grupo álcool, resultante de uma má remoção do produto da superfície analisada.

A análise visual feita às embalagens metálicas permitiu determinar que não existiam indícios de corrosão ou outras alterações na superfície do revestimento. Com a análise de IV, verificou-se que não ocorreram alterações químicas dos revestimentos resultantes do contacto com o produto. Contudo, é preciso ter em consideração que a análise foi feita após um período de envelhecimento na estufa de um mês. Este tempo pode não ser suficiente para que ocorram alterações químicas no revestimento (envelhecimento). De forma a validar as conclusões obtidas nestes ensaios, seria necessário testar após um período de envelhecimento mais longo.

## 5 Conclusões

Na presente tese foram comparadas criticamente duas técnicas de envelhecimento acelerado aplicadas a embalagens metálicas: o método eletroquímico AC-DC-AC e o envelhecimento em estufa. A degradação das embalagens foi seguida por espectroscopia de impedância eletroquímica. Por outro lado, recorreu-se à técnica de espectroscopia de infravermelho para avaliar se o contacto do revestimento interior com o produto embalado, provoca alguma alteração química do revestimento (envelhecimento).

O estudo foi efetuado em dois tipos de embalagens metálicas: aerossóis de folha de flandres e aerossóis de alumínio. Uma vez que se tratam de latas com propriedades muito diferentes, desde a matéria-prima até às características estruturais e químicas, os resultados obtidos não são comparáveis.

O método AC-DC-AC permitiu o envelhecimento das duas embalagens de uma forma rápida, em menos de 24 h. Por espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível seguir as diversas fases do envelhecimento: formação de poros, penetração do eletrólito nos poros, consequente diminuição da capacitância do revestimento assim como da resistência à transferência de cargas. Verificou-se ainda, no caso do aerossol de folha de flandres, a ocorrência de fenómenos de difusão de cargas entre o substrato metálico e o eletrólito. No caso do aerossol de alumínio, foi possível seguir o aumento da capacitância da dupla camada, indicação de existência de corrosão na superfície metálica.

O envelhecimento em estufa foi eficaz na degradação do aerossol de folha de flandres, quando cheio com o eletrólito. No entanto, nos restantes casos (aerossol de folha de flandres cheio com produto e aerossol de alumínio cheio com eletrólito e produto) não se verificou sinais de corrosão a olho nu, nem grande variação dos parâmetros do equivalente elétrico obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica. Para se conseguir a degradação destas embalagens seria necessário um período de envelhecimento superior ao aplicado, 1 mês.

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos de envelhecimento acelerado, no caso do aerossol de folha de flandres cheio com eletrólito, é possível verificar que a evolução dos parâmetros determinados por EIS é semelhante. Estes resultados dão fortes indicações de que estes métodos podem ser correlacionados em alguns casos específicos. No entanto, será necessário um estudo mais aprofundado, com um maior número de ensaios, para corroborar estas conclusões.

Relativamente à técnica FTIR-ATR, constatou-se que é uma técnica sensível, que permite detetar pequenas variações nas ligações químicas e composição dos revestimentos. No presente estudo, verificou-se que não se deu alteração química dos revestimentos das

embalagens envelhecidas em estufa. Tal pode dever-se ao curto período de envelhecimento a que as embalagens foram sujeitas, que não foi suficiente para degradar os revestimentos. Assim, para se validar a técnica de FTIR-ATR é necessário testar embalagens que sofreram um envelhecimento em estufa por um período de tempo mais longo, por exemplo no final de um teste de armazenamento, de forma a se garantir que o revestimento foi de facto envelhecido.

## **5.1 Objetivos Realizados**

Esta tese tinha como objetivo o desenvolvimento de metodologias que permitam avaliar de uma forma expedita a compatibilidade de uma embalagem com o produto embalado. Foi proposta a utilização do método AC-DC-AC como técnica de envelhecimento acelerado e da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica como método de caracterização das propriedades anticorrosivas das embalagens revestidas. Por outro lado, recorreu-se à técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para detetar alterações químicas do revestimento após contacto com o produto embalado.

Apesar de algumas limitações encontradas, as técnicas utilizadas demonstraram ser adequadas para dar resposta às questões levantadas, pelo que objetivo da tese foi alcançado.

## **5.2 Limitações e Trabalho Futuro**

Uma limitação do projeto foi o facto de não existir na Colep os equipamentos utilizados no projeto, o que condicionou, de certo modo, a realização dos ensaios pretendidos. Para além disso, o planeamento e a construção da configuração experimental para a realização dos ensaios de EIS e de AC-DC-AC, levou algum tempo mas não comprometeu a execução do trabalho.

Uma outra limitação encontrada foi o facto de os produtos não apresentarem condutividade, o que levou a um replaneamento dos ensaios a executar. Para além disso, sentiu-se alguma dificuldade na remoção do produto da embalagem metálica, o que pode interferir nos resultados obtidos e levar a interpretações erradas, quer nos ensaios de FTIR-ATR como de EIS.

Para trabalho futuro, sugere-se o estudo dos dois métodos de envelhecimento utilizando produtos com condutividade, de forma a ser possível comparar os resultados numa condição mais próxima da realidade. Neste caso seria necessário alterar a configuração experimental para um sistema de 2 elétrodos, uma vez que o produto pode danificar o eléctrodo de referência.

Seria interessante estudar embalagens com diferentes sistemas de envernizamento, a fim de se estabelecer um padrão de qualidade para cada tipo de embalagem. Neste caso, a



técnica AC-DC-AC revela-se promissora para comparar o comportamento anticorrosivo das latas no decorrer da degradação.

Para validar o uso técnica de espectroscopia de infravermelho, propõe-se a sua aplicação em embalagens submetidas a um teste de armazenamento, no sentido de avaliar o estado do revestimento após um longo período de envelhecimento.

### **5.3 Apreciação final**

O trabalho desenvolvido permitiu conhecer melhor as três técnicas utilizadas. O AC-DC-AC revelou-se um método expedito e de extrema utilidade na avaliação do desempenho anticorrosivo das embalagens metálicas. Um estudo mais aprofundado deste método pode possibilitar a correlação desta técnica com o envelhecimento em estufa. Isto poderá ser útil para a empresa na medida que permite determinar o desempenho da embalagem em menos de 24h.

A EIS demonstrou ser uma técnica fundamental na caracterização do estado das embalagens. Esta técnica, assim como a espectroscopia de infravermelho, podem ser utilizadas como análises complementares ao teste de armazenamento, dando informações quanto ao estado de degradação do sistema como acerca da composição química final do revestimento. Nestas condições é possível tirar conclusões acerca das causas que originaram a corrosão da embalagem.

## Referências

1. Quality By Vision. <http://www.qbyv.com/en/canhistory>. Acedido em 13 de Junho de 2014.
2. Can Manufacturs Institute. [www.cancentral.com/can-stats/history-of-the-can.cfm](http://www.cancentral.com/can-stats/history-of-the-can.cfm). Acedido em 5 de Março de 2014.
3. Arcelor Mittal. <http://packaging.arcelormittal.com/451/459>. Acedido em 5 de Março de 2014.
4. European Aerosol Federation.  
<http://www.aerosol.org/about-aerosols/history-of-aerosols>. Acedido em 14 de Junho de 2014.
5. Patents and Inventions. [http://www.patent-invent.com/aerosol\\_can\\_patent.html](http://www.patent-invent.com/aerosol_can_patent.html). Acedido a 14 de Junho de 2014.
6. Buculei, A., Amariei S., Oroian, M., Gutt, G., Gaceu, L., Birca, A. *Metals migration between product and metallic package in canned meat*. LWT - Food Science and Technology. 364-374, 2013.
7. Bagotsky, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*. John Wiley and Sons, Moscovo, 2ª edição, 2006.
8. Gonçalves, V. *Uso de Polímeros Condutores na Protecção Catódica de Estruturas de Aço*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
9. Schumtz, P. *Surfaces, Interfaces and Their Applications II*. Laboratory for Joining Technologies and Corrosion, Suíça; 2014.
10. Martins, J.I. *Corrosion problems in tinsplate cans for storing contact glues for shoes*. *Engineering Failure Analysis*, 26, 258-265, 2012.
11. Broomfield, J. *Corrosion of Steel in Concrete - Understanding, Investigation and Repair*. Taylor and Francis, 2007.
12. Tracton, A. A. *Coatings Technology Handbook*. Taylor and Francis Group, USA, 3ª edição, 2006.
13. May, C. A. *Epoxy Resins - Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, New York, 1988.
14. Duin, R. *What Are Can Coatings and How Are They Used?* Training Program, Colep, 2013.
15. DDL. <http://www.testedandproven.com/package-testing/accelerated-aging-testing/>. Acedido em 11 de Março de 2014.
16. IS 9209-1979. *Method of Test for the Compatibility of Aerosol Products with the Metal Aerosol Dispensers*, 1979.
17. Colep. <http://www.colep.com/>. Acedido em 5 de Março de 2014.

18. FEA 603. *Filled Aerosols Packs - Test of Longterm Preservation and Measurement of the Loss Weight*, 2008.
19. Plancha, M. *Electrólitos Poliméricos para Sistemas Electroquímicos de Energia*. Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.
20. Santos, M. *Uso do Método de Impedância Electroquímica e de Ensaios de Envelhecimento Acelerado para a Avaliação do Comportamento de Revestimentos à Corrosão*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.
21. Gamry Instruments. *Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer*. [www.gamry.com](http://www.gamry.com).
22. Teixeira, R. *Avaliação do comportamento de revestimentos anticorrosivos por EIS e comparação de métodos de envelhecimento acelerado*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.
23. Bonora, P.L., Deflorian, F., Fedrizzi, L. *Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion*. *Electrochimica Acta*, **41**, 1996.
24. Vooy, A., Boelen, B., Weijde D. *Screening of coated metal packaging cans using EIS*. *Progress in Organic Coatings*, **73**, 202-210, 2012.
25. Garc, S. J., Suay, J. *A comparative study between the results of different electrochemical techniques ( EIS and AC / DC / AC ) Application to the optimisation of the cathodic and curing parameters of a primer for the automotive industry*. *Progress in Organic Coatings*, **59**, 251-258, 2007.
26. Vooy, A., Weijde D. *Investigating cracks and crazes on coated steel with simultaneous SVET and EIS*. *Progress in Organic Coatings*, **71**, 250-255, 2011.
27. Le Thu, Q., Bierwagen, G., Touzain, S. *EIS and ENM measurements for three different organic coatings on aluminum*. *Progress in Organic Coatings*, **42**, 179-187, 2001.
28. Amirudin, A., Thierry, D. *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals*. *Progress in Organic Coatings*, **26**, 1995.
29. Barilli, F., Fragni, R., Gelati, S., Montanari, A. *Study on the adhesion of different types of lacquers used in food packaging*. *Progress in Organic Coatings*, **46**, 91-96, 2003.
30. García, S. J., Suay, J. *Optimization of deposition voltage of cathodic automotive primers assessed by EIS and AC / DC / AC*. *Progress in Organic Coatings*. **66**, 306-313, 2009.
31. Monteiro, G. *Análise de Revestimentos Orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho Engenharia dos Materiais*. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

32. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2004.
33. Santos, M. *Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola*. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.
34. Hollaender, J. *Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*. *Food Additives and Contaminants*, **14**, 617-626, 1997.
35. Zhang, J-T., Hu, J-M., Zhang, J-Q., Cao, C-N. *Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS*. *Progress in Organic Coatings*. **51**, 145-151, 2004.
36. Bernardo, P., Santos, J., Costa, N. *Influence of the lacquer and end lining compound on the shelf life of the steel beverage can*. *Progress in Organic Coatings*, **54**, 34-42, 2005.
37. Wulfen, N. *Informação Interna*. Empresa PPG, 2014.
38. Mahato, N., Singh, M. *Investigation of Passive Film Properties and Pitting Resistance of AISI 316 in Aqueous Ethanoic Acid Containing Chloride Ions using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **29**, 233-251, 2011.
39. Puerto, D. *Characterization and applications of new electrochromic devices. Comparison with other electrically controllable transmittance technologies*. Tese de Doutoramento, Universidade Carlos III de Madrid, 2012.
40. Buica, G., Maior, I., Ungureanu, E., Vaireanu, D., Diacu, E., Bucher, C., Saint-Aman, E. *Electrochemical Impedance Characterization of Poly ( Pyrrole-EDTA Like ) Modified Electrodes*. *Chemistry Magazine*, **60**, 1205-1209, 2009.
41. Proskuryakov, Y., Durose, K., Al Turkestani, M., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Barrioz, V., Lamb, D., Irvine, S., Jones, E. *Impedance spectroscopy of thin-film CdTe/CdS solar cells under varied illumination*. *Journal of Applied Physics*, **106**, 2009.
42. Mirabedini, S., Moradian, S., Scantlebury, J., Thompson, G. *Characterization and Corrosion Performance of Powder Coated Aluminium Alloy*. *Iranian Polymer Journal*, **12**, 261-269, 2003.
43. Destreri, M., Vogelsang, J., Fedrizzi, L., Deflorian, F. *Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings . Part II: electrochemical impedance spectroscopy*. *Progress in Organic Coatings*. **37**, 69-81, 1999.
44. Deen, K., Ahmad, R., Khan, I. *Corrosion Protection Evaluation of Mild Steel Painted Surface by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Journal of Quality Technology Management*.

45. Vega Grieshaber KG. <http://www.vega.com/en/List-of-dielectric-constants-S.htm>. Acedido em 26 de Junho de 2014.
46. Aruna, S., Savitha, G., Shedthi, J., Grips, V. *The Corrosion Resistance of Nickel Electrocomposite Coating Containing BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Particles*. *ISRN Corrosion*, **2013**, 2013.
47. Wang, P. *Corrosion Behaviour of Zirconium Alloys in High Temperature Aqueous Environment By Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia e Ciências Físicas da Universidade de Manchester, Manchester, 2011.
48. Liu, X., Zheng, T., Xiong, J. *Corrosion Resistance of Polyurea Polyaspartic Ester Coating in 3.5% NaCl by EIS*. *International Journal of Electrochemical Science*. **8**, 11588-11595, 2013.
49. Poelman, M., Recloux, I., Cornil, N., Blandin, N., Deronne, L., LeDisert, Y., Olivier M.-G. *Electrochemical study of the corrosion behaviour at the edges of electrocoated steel*. *Progress in Organic Coatings*. **74**, 453-460, 2012.
50. Esfahani, S., Ranjbar, Z., Rastegar, S. *An electrochemical and mechanical approach to the corrosion resistance of cathodic electrocoatings under combined cyclic and DC polarization conditions*. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 1264-1270, 2014.

## Anexo 1 Fotografias das Embalagens após Degradação

Neste anexo encontram-se fotografias relativas ao estado das embalagens após a execução dos dois métodos de envelhecimento acelerado, estufa e AC-DC-AC.

### Envelhecimento na Estufa



*Figura A1.1 - Fotografia do corpo (esquerda) e da cúpula (direita) do AFF após envelhecimento na estufa em contacto com o eletrólito.*



*Figura A1.2 - Fotografia do corpo do AFF após envelhecimento na estufa em contacto com o produto.*



*Figura A1.3 - Fotografia do corpo do AA após envelhecimento na estufa em contacto com o eletrólito.*

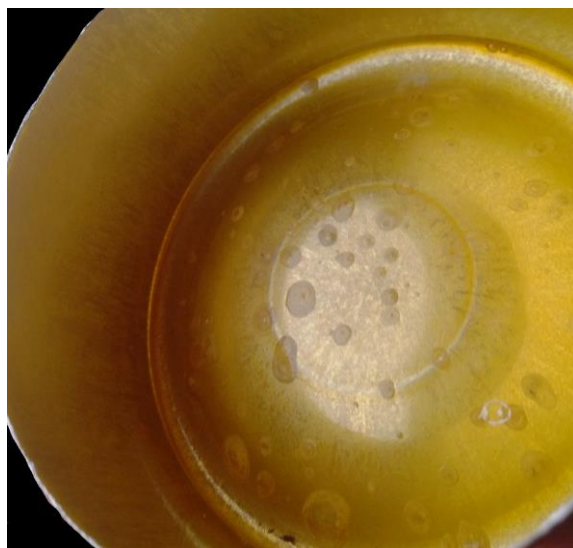


*Figura A1.4 - Fotografia do corpo do AA após envelhecimento na estufa em contacto com o produto.*

### Método AC-DC-AC



*Figura A1.5 - Fotografia da cúpula do AFF após degradação com o método AC-DC-AC.*



*Figura A1.6 - Fotografia do fundo do AA após degradação com o método AC-DC-AC.*



## Anexo 2 Diagramas de Bode

Neste anexo encontram-se as representações gráficas da evolução do módulo de impedância em função da frequência, diagrama de Bode, para os dois tipos de embalagens degradados na estufa e com o método AC-DC-AC.

### Envelhecimento na Estufa

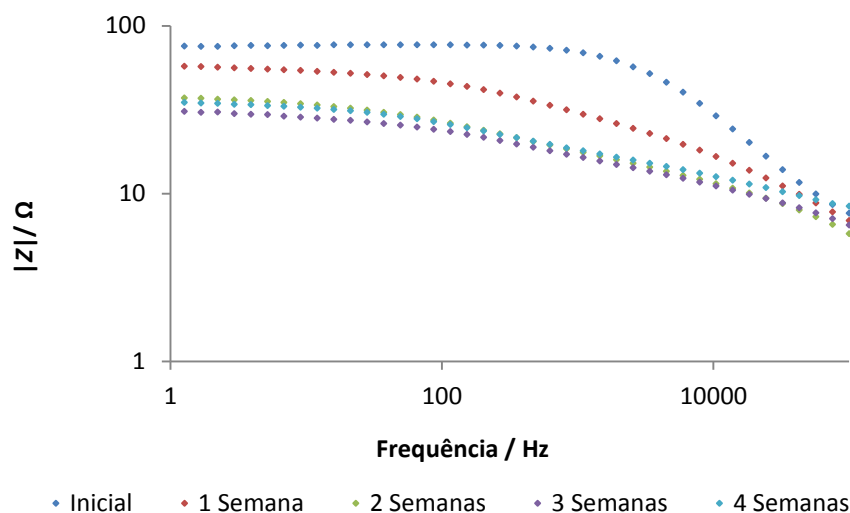


Figura A2.1 - Diagrama de Bode para o AFF com a solução de eletrólito - evolução da degradação ao longo de 4 semanas em estufa.

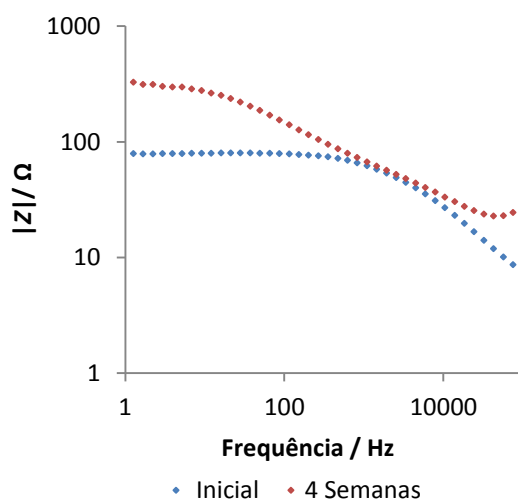


Figura A2.2 - Diagrama de Bode para o AFF com produto - comparação do estado inicial com o estado após 4 semanas em estufa.

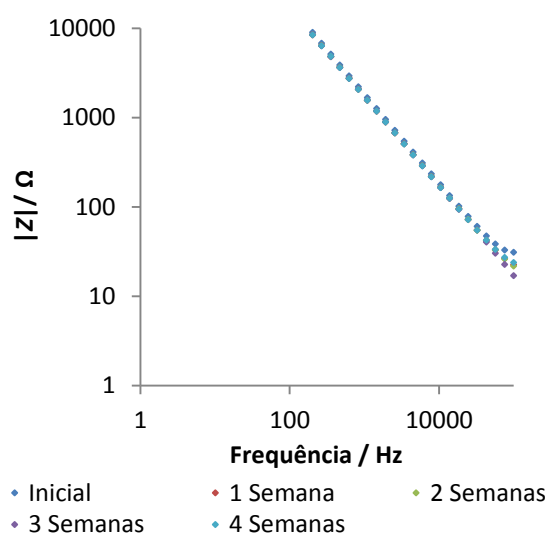


Figura A2.3 - Diagrama de Bode para o AA com solução de eletrólito - evolução da degradação ao longo de 4 semanas em estufa.

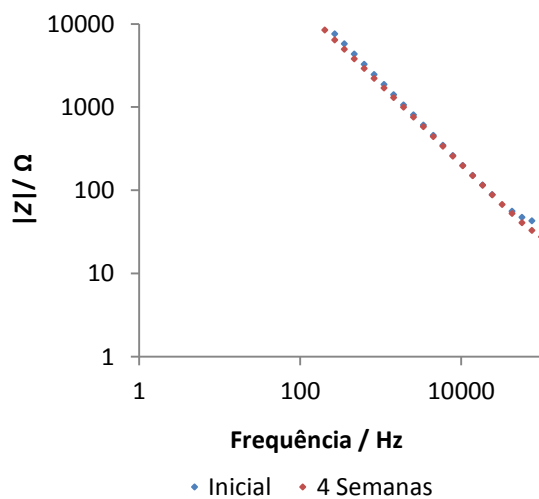


Figura A2.4 - Diagrama de Bode para o AA com produto - comparação do estado inicial com o estado após 4 semanas em estufa.

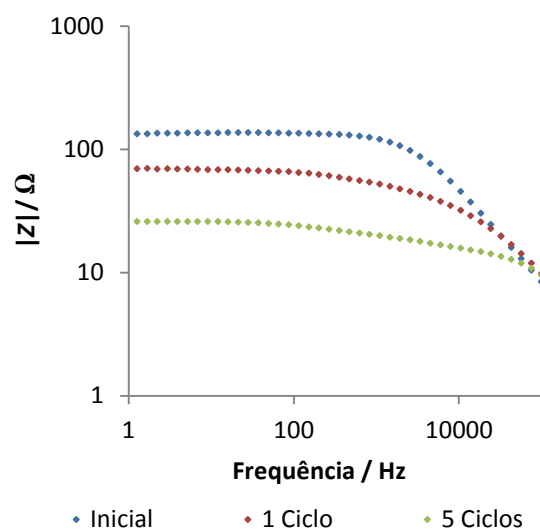
Método AC-DC-AC

Figura A2.5 - Diagrama de Bode para o AFF no estado inicial e após 1 e 5 ciclos de AC-DC-AC.

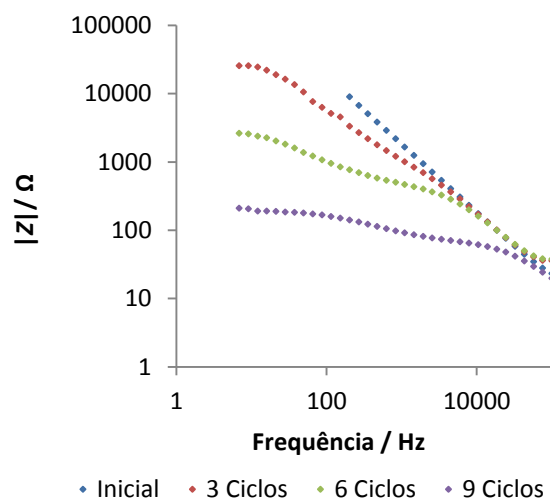
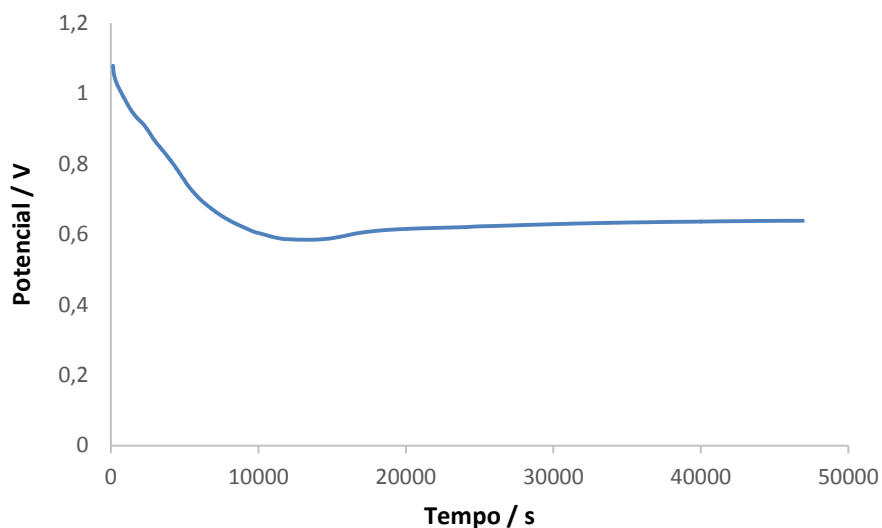


Figura A2.6 - Diagrama de Bode para o AA no estado inicial e após 3, 6 e 9 ciclos de AC-DC-AC.

## Anexo 3 Potencial de Circuito Aberto

Neste anexo é apresentada a evolução do potencial de circuito aberto durante um período de relaxação de 13 h, para o aerossol de folha de flandres após 3 ciclos de AC-DC-AC.



*Figura A3.1 - Evolução do potencial de circuito aberto para o AFF após 3 ciclos de AC-DC-AC.*